

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXXIX.

I. Ueber die Deville'sche Dissociationstheorie;
von Dr. H. W. Schroeder van der Kolk.

Vor Kurzem hat Hr. H. Sainte Claire-Deville in einer ausführlichen Abhandlung ¹⁾ die verschiedenen Versuche beschrieben, auf welche er seine Theorie der Dissociation gründet. Es werden hier die sorgfältigen und mühevollen Versuche des gelehrten Verfassers beschrieben, und deutlich wird angegeben, was man unter Dissociation verstehen soll, — von um so größerem Interesse, da diese Theorie mehr und mehr in die Chemie eingebürgert zu werden scheint.

Auch in anderer Hinsicht ist die Abhandlung von Interesse. Es erhebt der Verfasser seine Stimme gegen die vielen Scheinerklärungen, mit welchen man sich so oft in der Chemie begnügt hat; mit Recht bemerkt er, daß Affinität ein sehr unbestimmter Begriff ist, woraus sich nichts mit Nothwendigkeit deduciren lasse (p. 258); das nämliche gelte vom *Status nascens* und von der katalytischen Kraft, welche Deville mit vollem Rechte nennt: *cause de phénomènes très-obscurs, et qui selon moi le deviennent davantage, si on les rapporte en bloc à une cause entièrement inconnue*. So an einer anderen Stelle, p. 306: *si au lieu d'étudier des causes occultes, qui nous échappent, et quelquefois nous égarent, nous nous bornons à rechercher leurs effects . . . , nous pouvions espérer de faire profiter la chimie des réformes, que la mécanique de la chaleur doit aux physiciens modernes*.

Gewiß ist es sehr zu würdigen, wenn ein Chemiker,

1) *Leçons sur la dissociation. Société chimique de Paris. 1864 — 65.*

Poggendorff's Annal. Bd. CXXIX.

wie Hr. Deville, seine Stimme erhebt gegen diese inhalts-leeren Begriffe, und die theoretische Chemie von einem sie irre leitenden Wege zurückzuführen versucht.

Indessen kann ich mich im Allgemeinen mit der Theorie des geehrten Verfassers nicht einverstanden erklären. Zwar bemerkt Hr. Deville selbst, p. 373: *«je n'ai pas la prétention de considérer comme définitives les interprétations que j'ai données à des faits établis sans préventions théoriques, je ne dis pas sans idées préconçues.* Indessen ist die Dissociation als ziemlich fertiger Begriff schon in vielen Abhandlungen und sogar in Lehrbüchern¹⁾ als Erklärungsmittel angewandt worden. Hier scheint sie jedoch oft, wie die Affinität, in eine Scheinerklärung zu entarten, was ich um so eher glaube, als ich einige, meiner Meinung nach, schwache Punkte der Theorie nirgendwo hervorgehoben sehe.

Es läßt sich die Dissociationstheorie in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Aus der Verbrennungswärme zweier Gase und der specifischen Wärme des Compositums läßt sich die Temperatur der Flamme berechnen. So findet man als berechnete Temperatur der Knallgasflamme 6880°. Deville meint nun, daß Wasserdampf bei dieser Temperatur gar nicht existiren könne; daß dagegen die Zerlegungstemperatur von Wasserdampf etwa 2500° betrage. Der Wasserdampf in der Flamme könne also keine höhere Temperatur haben. Aehnliches würde bei anderen Gasen stattfinden. Es liegt also die Zerlegungstemperatur unter der berechneten Temperatur der Flamme.

2. Diese Zerlegungstemperatur ändert sich mit dem Drucke, und ist in dieser Beziehung der gleichfalls vom Druck abhängigen Condensationstemperatur der Dämpfe analog.

3. Sey diese Temperatur beim Druck einer Atmosphäre für Wasserdampf = t , wie die Condensationstem-

1) Naquet, *Principes de chimie* 1865, p. 5. — Riche, *Leçons de chimie* T. I, p. 145.

peratur in diesem Falle 100° ist. Wird nun ein Gefäß, worin im Anfange Wasserdampf von 100° unter dem Druck einer Atmosphäre sich befindet, zu einer niederen Temperatur abgekühlt, so condensirt sich Wasserdampf; im umgekehrten Fall wird ein Theil des Wassers verdampfen. Man hat dann eine *évaporation ou transformation partielle d'un liquide en vapeur*. In Analogie hiermit nimmt Deville an, dafs unter t° Wasserdampf sich theilweise zerlegt in Knallgas; es soll sich dann im Dissociationszustande, oder *état de décomposition partielle* befinden.

4. Der Grad dieser Dissociation wird dann mittelst einer Zahl angegeben, welche in Analogie mit der Dampfspannung die *tension de dissociation* genannt wird. Hat nämlich der Wasserdampf sich theilweise zerlegt, befindet sich also im Gefäße Wasserdampf und Knallgas, und ist der Totaldruck einer Atmosphäre gleich, so berechnet er den partiellen Druck des gebildeten Knallgases und nennt diesen die *tension de dissociation* des Knallgases bei dieser Temperatur.

Es wird also eine vollständige Analogie zwischen Condensation und chemischer Verbindung angenommen ¹⁾.

1) Ich halte mich hier strenge an die Deville'sche Definition. Der Ausdruck Dissociation hat aber bei verschiedenen Verfassern durchaus nicht die nämliche Bedeutung, wiewohl immer die Deville'sche Theorie damit gemeint ist. So findet man in: »*Les Mondes*, 31. Mai 1866, p. 197« in einer Mittheilung von Secchi: *La masse du soleil doit consister non seulement en matière à l'état de gaz, mais même à un état que les chimistes appellent dissociation, c'est-à-dire à l'état où les corps sont sous leur forme élémentaire et simple, mais où ils ne se combinent pas, parcequ'ils en sont empêchés par leur température élevée.*

In der nämlichen Lieferung p. 212 sagt Hr. Deville in einer Mittheilung einiger Dissociationsversuche: *que tous ce corps sont soumis à la loi de décomposition successive ou dissociation.* Auch dieser Ausdruck ist nicht identisch mit der oben angegebenen Definition einer *décomposition partielle*.

Im Allgemeinen vermißt man bei dieser Theorie öfters die mathematische Strenge, und daraus läßt sich die schwankende Terminologie erklären.

I.

Deville hat mittelst einiger Versuche zu beweisen sich bestrebt, daß die Zerlegungstemperatur unter der berechneten Temperatur der Flamme liegen soll. Diese Versuche sind aber ganz überflüssig, wenn es sich nur darum handelt, nachzuweisen, daß die erstgenannte Temperatur unter der letzten liege, denn dieß läßt sich *a priori* aus folgender Betrachtung ableiten.

Ich nehme mit Deville an, daß alle Körper bei hinreichender Erhitzung in ihre Componenten sich zerlegen. Dieß fängt nothwendig bei einer für jeden Körper unveränderlichen Temperatur an; mag nun diese vom Druck abhängen: bei dem nämlichen Druck muß sie immer dieselbe seyn. Diese sey die Zerlegungstemperatur genannt.

Die Temperatur der Flamme läßt sich aus der Verbrennungswärme der Componenten und der specifischen Wärme des Compositums berechnen, wenn man annimmt, die entwickelte Wärme werde sämmtlich zur Temperaturerhöhung des gebildeten Gases verbraucht, und die specifische Wärme ändere sich nicht bei höheren Temperaturen, was in vielen Fällen nahe der Fall seyn mag. So entwickelt 1 Grm. H mit 8 Gr. O 29413 Wärme-Einheiten (diese Einheit bezogen auf 1 Gr. Wasser), und also 1 G. Knallgas $\frac{29413}{9} = 3268$ Einheiten. Sey die specifische Wärme von Wasserdampf = 0,475, so findet sich die Temperatur $= \frac{3268}{0,475} = 6880^{\circ}$.

Bei der Verbindung von 1 Gr. H mit 35,5 Gr. Chlor entwickeln sich 23783 Wärme-Einheiten; die spec. Wärme von ClH ist = 6,760; man findet also $\frac{23783}{36,5 \times 6,760} = 3518^{\circ}$.

Für die Flamme von Kohlenoxyd und Sauerstoff er giebt sich 7067°.

Hierbei ist aber vorausgesetzt, daß die Temperatur der Componenten vor der Verbindung = 0° ist, daß z. B. Knallgas von 0° mittelst eines einzelnen elektrischen Funkens dessen Wärmeentwicklung wir vernachlässigen können,

sich in Wasserdampf umsetze. Ist aber diese Temperatur vor der Verbindung eine andere, so ändert sich hiermit zugleich die berechnete Temperatur der Flamme.

Sei k die entwickelte Wärme bei der Verbindung von 1 Gr. H mit 35,5 Gr. Chlor zu 36,5 Gr. ClH; a die absolute Menge an Energie des Gemenges der Componenten, b die des Compositums, beide bei 0° , so hat man die Gleichung ¹⁾

$$a = k + b \text{ oder } a - b = k.$$

Die specifischen Wärmen sind (Clausius, Abhandlungen über die Mechanische Wärmetheorie S. 296) pro Grm. verglichen mit Wasser:

H	3,409
Cl	0,1210
ClH	0,1852

und also pro Aequivalent:

1 Grm. H	3,409	} 7,704
35,5 " Cl	4,295	
36,5 " ClH	6,760	

Bei t° findet man also die Verbindungswärme:

$$k' = a + 7,704t - (b + 6,760t)$$

$$= a - b + 0,944t = k + 0,944t,$$

was schon früher von Kirchhoff, und wie es scheint, am ersten von Watt ²⁾ gezeigt wurde. Die berechnete Temperatur T der Flamme wird jetzt:

$$T = t + \frac{k + 0,944t}{6,760}, \text{ während sie für } t=0^\circ \text{ ist: } \frac{k}{6,760} = 3518^\circ.$$

So findet man für

$$\begin{array}{ll} t = 100^\circ & T = 3632 \\ t = 1000^\circ & T = 4658. \end{array}$$

Dieses Resultat ändert sich fast nicht, falls die Verbindungswärme von der Temperatur unabhängig ist. In diesem Falle würde die Differenz $T - t$ immer $= 3518^\circ$ seyn.

Die berechnete Temperatur

$$T = t + \frac{k + 0,944t}{6,760} = t + 3518 + 0,139t$$

1) Pogg. Ann. Bd. 122, S. 441.

2) Phil. Mag. April 1865, p. 279.

ist also eine Function von t , und es kann, wenn wir die Zerlegungstemperatur τ nennen, $T <$, $=$ oder $> \tau$ seyn. Ist $T < \tau$, so hat die Flamme die Temperatur T ; wenn dagegen $T =$ oder $> \tau$ ist, so wird das gebildete Gas in der Flamme nicht die Temperatur T , sondern τ haben. Wäre z. B. bei ClH $\tau = 4000^\circ$, so würde für $t = 0^\circ$, die Temperatur der Flamme $= 3518$ seyn; für $t = 1000^\circ$ dagegen nicht $= 4658$, sondern $= 4000^\circ$.

Es muß also bei jeder Verbrennung unter geeigneten Umständen der Fall eintreten, daß die Temperatur der Flamme unter der berechneten liegt. Man denke sich ein mit aequivalenten Mengen Chlor und Wasserstoff gefülltes Gefäß, und bei einer Temperatur, welche die Zersetzungstemperatur τ übertrifft. Sobald jetzt die Abkühlung bis τ fortgeschritten ist, wird sich Chlorwasserstoff bilden, und es wird die Temperatur erst weiter sinken können, nachdem die ganze Masse sich verbunden hat. Bei der Verbindung wird Wärme frei; dennoch haben wir nicht anzunehmen, daß die Temperatur höher als τ steigen werde, da dies sich aus Analogie mit der Condensation erklären läßt. Beim Druck einer Atmosphäre findet diese regelmäßig statt bei 100° und bei fortwährender Wärmeentwicklung. In beiden Fällen schreitet die Wirkung in dem Maasse fort, als Wärme vom Gefäße abgegeben wird.

Bei Chlorwasserstoff wird überdies der Druck in einem geschlossenen Gefäße während der Verbindung sich nicht ändern, da während der Bildung dieser Gase aus den Componenten das Volumen sich nicht ändert. Wo aber Contraction stattfindet, wie bei Knallgas, kann diese auf das thermische Verhalten von Einfluß seyn.

Bei weiterer Abkühlung bleiben die Gase verbunden, bis zuletzt Condensation stattfindet.

Bringt man die einzelnen bis nahe zur Zersetzungstemperatur τ erhitzten Gase z. B. Cl und H zusammen, so bildet sich etwas ClH ; die freiwerdende Wärmemenge erhitzt aber das Gemisch bald bis τ , und die weitere Ver-

bindung wird erst unter Fortführung von Wärme stattfinden können.

Bei Erhitzung eines Gemisches von Cl und H wird die Verbindung erst bei einer gewissen Temperatur stattfinden, welche man die Verbindungstemperatur ϑ nennen kann. Bei unverändertem Druck sind sodann ϑ und τ zwei für jedes Gas absolut constante Temperaturen.

Zwischen ϑ und τ verbinden sich die Gase direct, unter ϑ kann man sich die Verbindung mittelst eines elektrischen Funkens hervorgerufen denken.

Sei t die Temperatur des Gemenges, so wird die Menge der gebildeten Säure (wenn keine Wärme fortgeführt wird) steigen mit der Differenz $\tau - t$.

Wie groß diese Menge ist, läßt sich leicht berechnen. Es seyen in einem für Wärme undurchdringlichen Gefäß 1 Gr. H und 35,5 Gr. Chlor von der Temperatur t ; es tritt dann zugleich Verbindung ein, wenn t zwischen ϑ und τ liegt. Liegt t unter ϑ , so denke man sich die Verbindung mittelst des elektrischen Funkens hervorgerufen.

Es verbinde sich nun der Theil x der Masse; es bilden sich $36,5x$ Grm. Salzsäure, indem $(1-x)36,5$ unverbunden bleiben. Die Verbindungswärme ist bei $t^\circ = k + 0,944t$; also entwickelt sich die Wärmemenge $36,5x(k + 0,944t)$.

Diese Wärme erhitzt $36,5x$ Salzsäure und $(1-x)36,5$ des Gemisches von t bis τ , wofür erforderlich sind die Wärmemengen:

$$36,5x(\tau - t) 6,760 \text{ und } 36,5(1-x)(\tau - t) 7,704,$$

Man hat also die Gleichung:

$$36,5x(k + 0,944t) = 36,5x(\tau - t) 6,760 \\ + 36,5(1-x)(\tau - t) 7,704,$$

oder nach Reduction:

$$x(k + 0,944t) = (\tau - t) [6,760x + (1-x) 7,704] \\ = (\tau - t) [7,704 - 0,944x],$$

woraus folgt:

$$x = \frac{(1-t)7,704}{k + 0,944\tau} \quad \dots \quad (1)$$

k , ist hier nahe = 23783.

Für $t = \tau$ ist $x = 0$; es findet keine Verbindung statt.

Die ganze Masse verbindet sich wenn $x = 1$ ist; dann hat man:

$$(\tau - t) 7,704 = k + 0,944 \tau,$$

woraus man ableitet:

$$\tau = t + \frac{k + 0,944 t}{6,760},$$

welche Formel mit der oben für die berechnete Temperatur T gefundenen zusammenfällt. Sobald also $T = \tau$ ist, und *a fortiori* wenn $T < \tau$, verbindet sich die ganze Masse auf einmal.

Aus I. folgt, daß die Menge x sich berechnen läßt sobald die Zersetzungstemperatur bekannt ist, und umgekehrt. Deville setzt diese Temperatur beim Wasserdampf $= 2500^\circ$ und findet sodann $x = 0,44$.

Es wird also in vielen Fällen nur eine partielle Verbindung stattfinden und erst bei Abkühlung die übrige Masse sich verbinden. Hierbei ist zu bemerken, daß Explosion nicht als Merkmal völliger Verbindung zu betrachten ist, da diese vom Druck abhängt, welcher, wenn einmal die Temperatur τ erreicht ist, sich nicht mehr ändert bei der weiteren Verbindung, falls keine Contraction stattfindet, und bei stattfindender Contraction (Knallgas) sogar bei fortschreitender Verbindung abnimmt¹⁾.

Obengesagtes bezieht sich auf Gase, welche bei der Zersetzung Wärme absorbiren. Findet das Entgegengesetzte statt, wie bei NO, so ist das Verhalten ein anderes. Es zerlegt sich dann plötzlich; eine partielle Zersetzung mittelst Erhitzung kann nicht stattfinden, da jedes sich zerlegende Theilchen die Zerlegung der Nachbartheilchen erregt. Gase, wie NO, ClO, JdH, welche zu dieser Gruppe gehören, können nicht mittelst einfacher Erhitzung aus den Componenten gebildet werden.

Est ist bei diesen Ableitungen die spezifische Wärme bei constantem Drucke angewandt worden; die Resultate

1) Daß die Explosion schon der geringen Wärmeleitung wegen nicht momentan ist, hat Bunsen bemerkt. Gasometr. Methoden S. 257.

beziehen sich also auf den Fall einer Verbrennung unter constantem Drucke oder bei einer Verbindung in einem geschlossenen Gefäße, etwa auf ein Eudiometer, worin der Druck constant erhalten wird. Ist dagegen das Gefäße unveränderlich, so hätte man die specifische Wärme bei constantem Volumen anzuwenden, was indessen auf das erhaltene Endresultat ohne wesentlichen Einfluß ist. Deswegen habe ich hier die Berechnung für diesen Fall nicht wiederholt.

Ich habe hier das physikalische Verhalten dieser Verbindungen etwas ausführlicher besprochen, da sich dieß als nothwendige Folge bekannter Sätze ableiten läßt und bei der Prüfung der Dis-sociationstheorie von Werth ist.

Es hat nun Deville versucht diese Zersetzungstemperatur zu bestimmen. Wie er bemerkt, gelingt dieser Versuch nicht beim einfachen Durchführen der Gase durch eine erhitzte Röhre; die Gase mögen sich trennen: bei nachfolgender Abkühlung verbinden sie sich wieder. Es hat Deville deswegen folgendermaassen diese Temperatur zu bestimmen versucht. Es ist die berechnete Temperatur der Chlorwasserstoffflamme = 3518° , wenn die Temperatur vor der Verbindung = 0° ist; es sollte also Platin mit dem Schmelzpunkte 2000° darin schmelzen, was nicht der Fall ist. Ebenso sollte die Knallgasflamme eine Temperatur von 6800° haben, hat aber nach Deville nie eine höhere wie 2500° . Hieraus würde also folgen, daß die Zersetzungstemperatur von Salzsäure unter 2000° , von Wasserdampf bei etwa 2500° liegt.

Diese Versuche scheinen mir jedoch nicht einwurfsfrei. Hinsichtlich der Chlorwasserstoffflamme zeigt der Verfasser keineswegs, daß die Bemerkung Debray's¹⁾, die Temperatur der Flamme müsse die Schmelztemperatur bedeutend übersteigen, da das glühende Platin viel Wärme ausstrahlt und also bei einer niederen Temperatur im thermischen Gleichgewicht ist, zur Erklärung dieser Differenz nicht hinreicht. Was die Wasserstoffflamme betrifft, so hat Deville

1) *Société de chimie, Paris 1861, p. 68*

deren Temperatur, welche er $= 2500^{\circ}$ fand, auf folgendem Wege bestimmt (p. 281): er schmilzt Platin in einem Kalkofen mittelst der Knallgasflamme, deren Temperatur der des Platins gleichgesetzt wird. Das Metall wird in Wasser geworfen und dessen Temperaturerhöhung bestimmt, woraus nach der Mischungsmethode sich die Temperatur des Platins berechnen läßt.

Deville giebt nicht an, wie er sich überzeugt habe, daß die Temperatur des Platins und der Knallgasflamme einander gleich sind. Freilich wird dies nach langer Dauer nahe der Fall seyn; nimmt man aber mit Debray an, daß 180 Liter Knallgas zur Schmelzung eines Kilogrammes Platin erforderlich sind (bei 2000°), so wird im Falle die Temperatur der Flamme 6800° beträgt, erst nach sehr langer Zeit das Metall diese Temperatur annehmen können. Wird nun das so geschmolzene Platin in Wasser geworfen, so wird (p. 330) immer etwas Wasser zersetzt; es bildet sich Knallgas, der bekannte Grove'sche Versuch. Hierbei wird aber eine beträchtliche Wärmemenge gebunden, was nicht in Rechnung gezogen zu seyn scheint, und wodurch die berechnete Temperatur des Platins jedenfalls zu niedrig ausfällt. Um wie viel, läßt sich nicht angeben, da die Quantität des entwickelten Gases nicht mitgetheilt wird. Vielleicht fand Deville diesen Einfluß unbeträchtlich; bei einem Fundamentalversuche wäre es aber von Wichtigkeit dies anzugeben.

Wenn aber diese Versuche nicht als ganz unzweideutig zu betrachten sind, so scheint mir dennoch der oben angegebene Deville'sche Satz im Allgemeinen richtig.

Man kann also Folgendes behaupten:

Bei jeder Verbrennung kann unter Umständen die Temperatur der Flamme unter der berechneten liegen.

Die Versuche machen es wahrscheinlich, daß dieser Fall bei der Knallgasflamme für $t = 0^{\circ}$ eintritt.

II.

Die Zerlegungstemperatur betrachtet Deville als vom Druck abhängig. Man kann dies freilich *a priori* nicht

unmöglich nennen; zum Beweise eines Satzes, der zum Ausgangspunkt einer Theorie gewählt wird, reicht aber die bloße Möglichkeit nicht hin.

Deville gründet den Satz auf die Analogie zwischen Condensation und chemischer Verbindung. Dafs Analogie zwischen beiden Wirkungen stattfindet, haben wir oben bemerkt; in beiden Fällen wird Wärme frei, und die Condensation, sowie die chemische Verbindung können in einem geschlossenen Gefäfs nur in dem Maafse fortschreiten als Wärme fortgeführt wird. Bis so weit ist die Analogie vollständig; Deville geht aber weiter. Wie in einem geschlossenen Gefäfs die Temperatur des Condensationspunktes vom Wasserdampf mit dem Drucke sich ändert, so betrachtet Deville auch die Temperatur der Verwandlung von Knallgas in Wasserdampf als eine Function des Druckes. Im ersten Falle wird bei jeder niederen Temperatur eine gewisse Wassermenge gebildet seyn. In einem solchen Gefäfs ist also bei einer niederen Temperatur nur ein Theil des Wasser im Dampfungszustande, man hat eine partielle Dampfbildung, *évaporation partielle*. Nach Analogie nimmt Deville an, auch bei Knallgas finde unter der dem Druck entsprechenden Zerlegungstemperatur eine partielle Wasserdampfbildung statt. Ein Theil ist dann Wasserdampf, das übrige ist Knallgas geblieben. Hat man also umgekehrt im Anfange nur Wasserdampf, so wird bei Erhitzung, z. B. bei 1500°, ein Theil in Knallgas sich umsetzen; es ist dann im Dissociationszustande oder *état de décomposition partielle*.

Nach Analogie mit der Dampfspannung spricht nun auch Deville von einer *tension de dissociation* des gebildeten Knallgases.

Diese Analogie bildet also bei Deville die Hauptstütze für die oben citirten Sätze II, III und IV; es fragt sich aber, ob man Recht habe, diese Analogie so weit durchzuführen. Ich glaube es nicht. Das Verhalten von Wasserdampf und Knallgas ist nur deswegen und in so weit einander analog, als in beiden Fällen Wärmewirkun-

gen bei Zustandsänderungen betrachtet werden, welche bei einer bestimmten Temperatur stattfinden. Diese Wirkungen sind immer die nämlichen, bei Condensation und chemischer Verbindung, sowie beim Schmelzen oder beim Uebergange eines Körpers in einen allotropischen oder isomeren Zustand. Sie scheinen mir aber gar keinen Beweis für eine weitere Uebereinstimmung zwischen beiden Wirkungen abgeben zu können.

Experimentell ist der oben citirte Satz nie bewiesen. Wenn man bedenkt, daß für sehr wenige Körper diese Zerlegungstemperatur annähernd bestimmt ist, wird man sich nicht wundern, daß deren Veränderungen mit dem Druck unbekannt sind.

Aus dem Satze würde folgen, daß Knallgas bei hinreichender Zusammendrückung in Wasserdampf sich umsetzen werde, um bei abnehmendem Drucke wieder Knallgas zu bilden. Soviel ich weiß, ist jedoch kein einziges Beispiel eines dergleichen Vorganges bekannt. Knallgas hat man mittelst Druck nie in Wasserdampf umsetzen können; Ammoniak, das sonst ziemlich leicht bei Erhitzung sich zerlegt, ebenso wenig.

Wenn man aber die Analogie weiter durchzuführen versucht, findet man statt Uebereinstimmung erhebliche Differenzen.

Bei der Condensation, sowie beim Erstarren oder Gefrieren wird immer Wärme frei. Der Einfluß des Druckes ist aber verschieden; es condensirt sich Dampf mittelst Druck, d. i. die Condensationstemperatur steigt; im Allgemeinen steigt nun auch der Gefrierpunkt beim Druck, beim Wasser aber sinkt er. Diefs hängt nach der mechanischen Wärmetheorie mit den Volumenänderungen beim Schmelzen zusammen. Da Wasserdampf ein größeres Volumen hat als das gebildete Wasser, so läßt sich denken, daß das Zusammenbringen der Theilchen mittelst Druck schon bei einer höheren Temperatur Condensation hervorrufen muß. Gleiches gilt, wo beim Gefrieren das Volumen sich verringert; hier sind die Theilchen im festen Zustande ein-

ander näher; das Zusammenrücken mittelst Druck ruft schon eher das Erstarren hervor, steigert also den Gefrierpunkt. Wo aber, wie beim Wasser, das Volumen beim Gefrieren zunimmt, hat der Druck die entgegengesetzte Wirkung; der Gefrierpunkt sinkt bei steigendem Drucke.

Der Einfluss des Druckes hängt also mit den Aenderungen des Volumens zusammen.

Nach dieser Analogie würde bei Gasen, welche sich wie Chlorwasserstoff ohne Contraction bilden, der Druck auf die Verbindungstemperatur ohne Einfluss seyn; nur bei stattfindender Contraction, wie bei Wasserdampf, würde der Druck Verbindung hervorrufen. Auf dieses verschiedene Verhalten der Gase, zu welchem die vollständig durchgeführte Analogie leitet, nimmt aber Deville keine Rücksicht.

Mag immerhin *a posteriori* diese Analogie sich bestätigen, was mir nicht wahrscheinlich vorkommt, so scheint es mir doch jedenfalls unerlaubt diese *a priori* anzunehmen.

Ohne also die Unwahrheit des obengenannten Satzes behaupten zu wollen, scheint er mir dennoch völlig unbewiesen, und für Gase ohne Contraction sogar sehr unwahrscheinlich.

III.

Ist der zweite Satz unbewiesen, so gilt das nämliche, und zwar *a fortiori* vom dritten. Wäre aber der zweite bewiesen, so, dass die Zersetzungstemperatur bei zusammengesetzten Gasen vom Drucke abhinge, so wäre damit für den dritten Satz noch nichts gewonnen.

Deville nimmt den Satz an nach Analogie mit Wasserdampf: *Si dans tous les faits (p. 295) qui viennent d'être exposés nous remplaçons le mot condensation par le mot combinaison, le mot ébullition par le mot décomposition, si au lieu de parler d'un liquide qui donne des vapeurs, on parle d'un corps composé qui se résout en ses éléments, si on fait intervenir la chaleur latente de décomposition au lieu de la chaleur latente des vapeurs, on voit*

que tout est absolument parallèle dans les phénomènes qu'on attribue aujourd'hui à l'affinité et à la cohésion. La nomenclature reste la même, seulement il faut trouver un mot, qui dans les phénomènes de transformation partielle d'un corps composé en ses éléments, corresponde à l'évaporation ou transformation partielle d'un liquide en vapeur. C'est le mot *dissociation* que j'ai proposé depuis longtemps et que je vous propose encore aujourd'hui d'adopter pour exprimer le fait correspondant à ce que nous appelons évaporation.

Dafs diese Analogie mir viel zu weit getrieben scheint, ist schon oben gesagt. Wasserdampf sollte unter der Zersetzungstemperatur sich schon zerlegen, jedoch theilweise. Es geht aber Wasser bei jeder Temperatur in Dampf über, Wasserdampf dagegen nur bei sehr hoher in Knallgas. Bei 100° siedet das Wasser; das heifst: der Dampf hat in diesem Falle die Kraft den auf ihm lastenden Druck der Atmosphäre zu überwinden und sich Raum zu schaffen; diefs hängt also mit dem Umstande zusammen, dafs der Dampf ein größeres Volumen als das Wasser einnimmt. Bei Gasen ohne Contraction, wo nach Deville doch Dissociation stattfindet, fällt dieser Umstand aber fast ganz weg. Im Gegensatz vom *état de décomposition* bei Gasen und *état d'ébullition* bei Dämpfen spricht Deville von Gasen, welche im Dissociationszustande sind, wie Wasserdampf im Verdampfungszustande oder *état d'évaporation* sich befindet. Dieser Verdampfungszustand ist aber in diesem Sinne gar nicht im Wesen der Dämpfe begründet und findet nur statt hinsichtlich eines bestimmten Volumens; die Verdampfung ist vollständig, sobald ein hinreichendes Volumen sich vorfindet. Ich sehe deshalb nicht ein, wie Analogie bestehen soll zwischen Verdampfung, welche vollständig seyn kann, und einer Zersetzung oder Dissociation, welche bei einer bestimmten Temperatur und Druck immer partiell seyn soll. Auch mag es schwer seyn einzusehen, was es bedeuten soll, dafs Knallgas im Dissociationszustande sich befinde, da diefs dem Ausdruck, dafs Wasserdampf

im Verdampfungszustande ist, analog ist. Dennoch wird dieser Zustand als Ursache gewisser Erscheinungen betrachtet.

Dafs Deville den Dissociationszustand nicht mit dem ungesättigten Zustand der Dämpfe vergleicht, ist aus dem oben citirten deutlich.

IV.

In Analogie mit Dampfspannung spricht Deville von einer *tension de dissociation* und bestimmt diese für Wasserdampf folgendermaassen.

Wenn man eine gewisse Knallgasmenge in ein für Wärme undurchdringliches Gefäß mittelst eines elektrischen Funkens explodiren läßt, wird nur ein Theil der Masse sich verbinden, falls die Zersetzungstemperatur des Wasserdampfes 2500° beträgt. Dieser Theil beträgt 0,44, wenn die Anfangstemperatur $= 0^{\circ}$ ist, wie unter I angegeben wurde. Man hat also im Gefäß 0,44 Wasserdampf und 0,56 Knallgas, beide von 2500° . Ist der Gasdruck dieser Masse $= 760^{\text{mm}}$, so ist der des Wasserdampfes nach Deville $= 0,44 \times 760 = 334^{\text{mm}}$ und der des Knallgases $= 426^{\text{mm}}$, welche letztere Größe der Verfasser *la tension de dissociation du gaz tonnant* nennt. Demzufolge sagt der Verfasser, p. 292: „Si je continue ma comparaison entre les phénomènes de combinaison et de condensation, je dirai que la température fixe de combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, à la pression de 426^{mm} de mercure, est de 2500° , de même que le point fixe de condensation ou point de rosée de la vapeur d'eau est de $84^{\circ},6$ à la même pression de 426^{mm} , und etwas weiter: Dans la flamme à 2500° le gaz tonnant est mélangé avec de la vapeur d'eau, sa pression est de 426^{mm} , la tension totale étant 760^{mm} . Diefs scheint mir aber aus mehreren Gründen unzulässig. Die Maximumspannung hängt einzig ab von ihrer Temperatur; der Werth 0,44, woraus Deville die Dissociationsspannung ableitet, ist überdies von der Anfangstemperatur der Gase (in diesem Falle 0°) abhängig, und setzt voraus, dafs die

Wände keine Wärme durchlassen. Ist dieß nicht der Fall, so bildet sich mehr Wasserdampf, wiewohl die Temperatur dabei 2500° bleibt, und die Zahl 0,44 sowie die daraus abgeleitete Spannung ändern sich.

Wenn aber der Werth 0,44 sich wie die Dampfspannung nur mit der Temperatur änderte, so wäre die Deville'sche Berechnung der Dissociationsspannung von Knallgas doch unzulässig. Da bei der Verbindung Condensation stattfindet, wird der Druck nicht proportional seyn der Masse des Knallgases. Das Volumen der Masse 0,44 von Knallgas hat sich bei der Verbindung auf $\frac{2}{3}$ zusammengezogen; es verhalten sich also die Volumina von Wasserdampf und Knallgas wie $\frac{2}{3} \times 0,44 = 0,29 : 0,56$ und die Dissociationsspannung sollte also jedenfalls seyn $= \frac{0,56}{0,85} 760 = 501^{\text{mm}}$ statt 426.

Ueberdieß liegt dieser Berechnung das Dalton'sche Gesetz eines Partialdruckes zu Grunde, was wohl schwerlich sich noch annehmen läßt.

Es geht die Deville Theorie hauptsächlich aus der Meinung hervor, den Processen der Condensation und der chemischen Verbindung liege die nämliche Molecularwirkung zu Grunde. Wie aber die Molecüle sich verhalten bei chemischen Wirkungen, ist völlig unbekannt, und bei der Condensation giebt bis jetzt nur die Theorie von Clausius im Allgemeinen einigermassen Rechenschaft von den Erscheinungen. Es läßt sich also aus den Ursachen keineswegs auf Analogie schließen, und da die Wirkungen auch gar keine unzweideutige Uebereinstimmung zeigen, so scheint es mir sehr gewagt und keineswegs im Interesse der Wissenschaft, *a priori* ein analoges Verhalten in beiden Fällen anzunehmen.

Die Untersuchungen von Deville über die Flamme.

Es hat Deville experimentell nachzuweisen versucht, daß die Temperatur der Flamme viel niedriger ist als die

theoretische. In einer Flamme von Kohlenoxyd und Sauerstoff von 7 bis 10 Centim. Länge bestimmt er das Verhältniß der Gase und die Temperatur an verschiedenen Stellen. In der Nähe der Ausflusssäule befindet sich ein nicht leuchtender Kegel von etwa 1 Centim. Länge; hier haben die Gase sich noch nicht mit einander verbunden. In sehr ingenieürer Art bestimmt Deville die Zusammensetzung der Flamme und findet den Kohlenoxydgehalt abnehmend von der Oeffnung bis zu der Spitze, wo er = 0 ist. Die Temperatur nimmt von der Spitze bis zu der Oeffnung zu, und ist am höchsten im dunklen Kegel. Diese Temperatur wird aus dem Verhalten eines eingetauchten Platindrahtes bestimmt. Da die Temperatur am höchsten ist im nicht verbrennenden Theil der Flamme, meint Deville, so könne CO^2 bei der theoretischen Temperatur nicht bestehen; dagegen kommt ein Theil der entwickelten Wärme dem Kohlenoxyde an der Oeffnung zu Gute, wo es eben zu heiß ist für die Bildung von Kohlensäure. Diese Erklärung ist, nach dem oben unter I auseinandergesetzten, zulässig. Die gleichzeitige Abnahme des Kohlenoxydgehaltes und der Temperatur erklärt Deville aus der Anwendung des dritten und vierten Satzes auf Kohlensäure; es wird nämlich Kohlensäure in einer Porzellanröhre bei 1000° theilweise zerlegt in CO und O, und um so mehr je höher die Temperatur ist. Der Kohlenoxydgehalt und die Temperatur nehmen also zusammen ab, wie es auch in der Flamme von der Oeffnung bis zur Spitze der Fall ist.

Dies scheint mir aber aus bekannten Sätzen erklärt werden zu können. Die experimentelle Bestimmung des Kohlenoxydes in der Flamme ist überflüssig, wenn man nur zeigen will, daß dessen Gehalt abnimmt. Die Flamme ist die Folge der chemischen Verbindung, und wo diese nicht mehr stattfindet ist selbstverständlich auch keine Flamme. Die Flamme bleibt so lange als sich noch Kohlenoxyd vorfindet.

Deville fügt zur Kohlenoxyd- und Sauerstoffmischung

1 bis 2 Proc. Stickstoff. Er bestimmt nun an verschiedenen Stellen der Flamme den Gehalt des Gases an Kohlenoxyd und Stickstoff, und das Verhältniß beider giebt also an, wieviel Kohlenoxyd sich noch vorfindet. Man kann also folgende Tabelle aus den Deville'schen Zahlen ableiten. Die erste Spalte giebt die Distanz in Millimetern vom Anfange der Flamme, die zweite die Menge CO auf 1 Vol. N.

^{mm}		^{mm}	
0	29	28	0,4
10	6,7	35	0,3
	5,9	44	0,14
12	2,8	54	0,09
15	1,5	67	0,003
18	0,6		

Hieraus erhellt, dafs in den ersten 10^{mm} schon nahe $\frac{4}{5}$ des Kohlenoxydes sich in Kohlensäure verwandelt hat. Hier mufs also die grösste Wärmeentwicklung stattfinden. Aber auch die Temperatur mufs hier die höchste seyn. Das erhitzte Gas verliert seine Wärme sehr bald mittelst Strahlung und Luftcontact, was aus dem Umstande erhellt, dafs zugleich mit dem Schliessen des Hahnes die Hitze beträchtlich sinkt. Die Kohlensäure hat also den grössten Theil seiner Wärme im weiteren Theile der Flamme schon wieder verloren, so dafs die Temperatur an jeder Stelle hauptsächlich von der dort stattfindenden chemischen Wirkung abhängt.

Deville fand die grösste Hitze in der dunkeln Spitze des inneren Kegels, wo nach ihm keine chemische Wirkung stattfindet. Diefs stimmt aber nicht genau mit seinen Beobachtungen überein, denn er fand die grösste Hitze (p. 302) *»10 millimètres au sommet du cône intérieur, un peu en dedans«*. Vergleicht man aber den Kohlenoxyd-gehalt im Verhältniß zum Stickstoff, so findet man, wie oben angegeben ist, an der Oeffnung 29 und an der fraglichen Stelle 6,7. Es mufs aber die Temperatur in dem unverbundenen Theile der Flamme jedenfalls eine sehr hohe seyn, denn:

- 1) wird diese Spitze von allen Seiten von der gebildeten Kohlensäure umgeben,
- 2) tritt hier vielleicht der in Satz I. besprochene Fall ein. Liegt die wirkliche Temperatur der Kohlensäure unter der berechneten, so kann unmöglich die ganze Gasmenge sich auf einmal in Kohlensäure umsetzen; ein Theil bleibt unverbunden, hat aber mit der gebildeten Kohlensäure die gleiche Temperatur.
- 3) Kommt das ungleiche Emissionsvermögen der Gase für Wärme in Betracht. Nach Tyndall ist dieß Vermögen beim CO_2 größer als bei CO , und bei Sauerstoff fast gleich Null. Die gebildete Kohlensäure wird also mehr Wärme ausstrahlen, als die unverbundenen Gase, deren Temperatur demzufolge eine höhere seyn kann. Vielleicht könnte also unter Umständen die Temperatur am höchsten seyn im untern Theile der Flamme, wo keine chemische Wirkung stattfindet.

Die gleichzeitige Abnahme des Kohlenoxydgehaltes und der Temperatur läßt sich also aus bekannten Sätzen erklären, und eine neue Theorie, wie die der Dissociation, scheint mir hiezu ganz überflüssig.

Nur eins bleibt zu erklären übrig. Wenn Kohlenoxyd oder Wasserstoff in der Atmosphäre verbrennt, muß die Flamme nothwendig eine gewisse Länge haben, da die inneren aus der Röhre fließenden Theilchen nicht zugleich mit dem zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff in Contact kommen. Wenn aber Knallgas oder mit Sauerstoff vermischtes Kohlenoxyd in der Atmosphäre verbrennt, könnte man fragen: weshalb nicht schon an der Oeffnung die ganze Gasmasse sich verbinde und also nur eine sehr kurze Flamme bilde. Liegt aber in diesen Fällen die Zersetzungstemperatur des Compositums unter der berechneten Temperatur, so kann, wie aus Satz I folgt, die ganze Masse auf einmal sich nicht verbinden; es wird der übrige Theil weiter fortgeführt und verbrennt erst in einiger Entfernung von der Oeffnung.

Nach dieser Betrachtung bedarf man also zu dieser Erklärung des ersten Satzes von Deville, scheinen aber die zwei letzteren zur Erklärung ganz überflüssig; die Versuche können also nicht, wie Deville meint, eine Bestätigung dieser Sätze abgeben.

Deville vergleicht nämlich eine Knallgasflamme mit einem Dampfstrahle. Bei der Flamme befindet sich in der Nähe der Oeffnung ein Kegel, worin sich kein Wasserdampf bildet; von hier bis zu der Spitze der Flamme hat man eine zunehmende Menge Wasserdampf bei abnehmender Temperatur. Vom Wasserdampf sagt er, p. 304: *«Quand un jet de vapeur se projette dans l'atmosphère sous une faible pression, il se produit un cône intérieur où la condensation est nulle. A partir de l'orifice (ou plus exactement du sommet de ce cône) et en montant la température va en diminuant, et la quantité d'eau condensée va en augmentant à cause du rayonnement et à cause du contact de l'air. Par suite la tension décroît elle-même, jusqu'à devenir nulle au sommet du jet de vapeur, si la température ambiante est suffisamment basse»,* und weiter: *on voit jusqu'à quel point se confondent dans ces phénomènes les effets de deux forces, deux agents hypothétiques, que l'on appelle l'affinité et la cohésion.*

Es ist wahr, daß bei einem Dampfstrahle die Temperatur, wie beim Knallgase, in der Nähe der Oeffnung am höchsten ist. Uebrigens ist nach den Resultaten der mechanischen Wärmetheorie der Vorgang ein ganz anderer.

Nach dieser Theorie (Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 2. Aufl. S. 412) wird, wenn reiner Dampf in einem Dampfkessel sich befindet, beim Hinströmen nach der Oeffnung eine gewisse Dampfmenge in Wasser sich umsetzen. Es bildet sich nun im Strahle ein kurzer Kegel von grauer Farbe, welcher aus mit Wasser vermischem Dampfe, und nicht, wie Deville sagt, aus reinem Dampfe besteht. Außer diesem Kegel befindet der Dampf sich dagegen im überhitzten Zustande und es findet also gerade das Entgegengesetzte einer Condensation statt;

der Dampf breitet sich unter constantem Druck aus, wobei sich seine Bewegung in Wärme umsetzt. Erst weiterhin wird der Strahl durch Luftcontact wieder abgekühlt und trübe; es findet von neuem Condensation statt.

Es ist also das Verhalten des Dampfstrahles dem von Deville angegebenen fast gerade entgegengesetzt, womit zugleich die Analogie zwischen Dampf und Knallgas verschwindet. Nach dieser Analogie sollte bei der Flamme der innere Kegel aus Knallgas und Wasserdampf bestehen und der übrige Theil aus reinem Knallgase; erst weiterhin würde das Knallgas nach Abkühlung durch die Luft, sich theilweise in Wasserdampf umsetzen.

Aus allen diesen Betrachtungen glaube ich also Folgendes ableiten zu können: es giebt keine Analogie zwischen Verdampfung und chemischer Zerlegung; es läßt sich demzufolge das Wort Dissociation oder *décomposition partielle* als parallel mit Evaporation nicht beibehalten, und gleiches gilt vom Ausdruck *tension de dissociation*, welcher sich ganz auf dieser vermeintlichen Analogie stützt.

Die Dissociationsversuche von Deville.

Die mitgetheilten Versuche sind hauptsächlich folgende: Wasserstoff, durch eine poröse Röhre geleitet, diffundirt mit der umgebenden Luft. Statt Wasserstoff findet man am Ende der Röhre Luft.

Wird die Thonröhre in eine verglaste Porcellanröhre geschoben, H geleitet durch die innere Röhre, CO_2 durch den ringförmigen Zwischenraum, so wechseln die Gase mit einander; die Ableitungsröhre aus dem innern Raum giebt nur Kohlensäure, der Wasserstoff geht in den ringförmigen Zwischenraum über.

Wie oben bemerkt wurde, gelingt es nicht die Zerlegung des Wasserdampfes zu zeigen beim einfachen Durchführen des Wasserdampfes durch eine glühende Röhre; das Gas mag sich zersetzen: es bildet sich wieder bei nachfolgender Abkühlung. Deshalb müssen die Gase nach der Zersetzung von einander getrennt werden; Regnault lei-

tete dazu den Dampf über geschmolzenes Silber, welches den Sauerstoff auflöst. Deville wandte die letztgenannte Vorrichtung mit zwei Röhren an und leitete im Innern Wasserdampf durch. Die Temperatur der Röhre schätzte Deville auf 1100 bis 1300°; ein Theil des Dampfes wird zerlegt, und Wasserstoff tritt in den ringförmigen Zwischenraum über; dieser Wasserstoff reducirt wieder theilweise die Kohlensäure zu Kohlenoxyd.

Leitet man feuchte Kohlensäure durch eine glühende Röhre (die Temperatur wird nicht angegeben), so wird der Wasserdampf zerlegt. Man findet jedoch eine geringere Menge Knallgas als im vorhergehenden Versuch, offenbar weil die Gase sich leichter wieder vereinigen, da sie nur durch die Kohlensäure von einander getrennt sind; es bleibt indeß ein Theil unverbunden, da die Gastheilchen bei der stattfindenden Geschwindigkeit sich bald unter ihre Verbindungstemperatur abkühlen.

Kohlensäure wird in einer erhitzten Röhre bei 1300° theilweise zerlegt in CO und O.

Eine zweite Reihe von Versuchen wurde mit einer glühenden Röhre angestellt, in deren Innern eine zweite Röhre sich befindet, welche fortwährend von Wasser durchströmt wird. Hier hat man also auf einen kleinen Raum sehr verschiedene Temperaturen.

Kohlenoxyd wird in diesem Apparate zerlegt in Sauerstoff, welcher mit unzerlegtem Kohlenoxyd Kohlensäure bildet, und in Kohlenstoff, welcher auf die kalte Röhre sich niederschlägt.

Schweiflige Säure zersetzt sich in Schwefel und anhydrierte Schwefelsäure, Salzsäure gleichfalls, wiewohl in sehr geringem Maasse. Der Verfasser vermuthet, daß bei 1200° Kohlensäure sie sich zerlegt. Es werden jedoch nur Versuche mit dem elektrischen Funken mitgetheilt; es möchte schwer seyn für diesen Fall die Temperatur der sich zerlegenden Kohlensäure zu bestimmen.

Eine Mischung von N, H und ClH bildet in dieser Röhre Chlorammonium.

Diese Beobachtungen werden sämmtlich von Deville mittelst seiner Dissociationstheorie aus Analogie mit Verdampfung erklärt. Indem bei t^0 Kohlensäure oder Wasserdampf sich vollständig zerlegt, zersetzt sich bei $1000 < t$ nur ein bestimmter Theil der Masse. So heisst es p. 315: *que cette expérience ne permet pas, en supposant même que la température soit connue, de calculer la tension de dissociation de l'acide carbonique à cette température, car une partie des gas dissociés a pu se recombiner pendant le refroidissement.* P. 326 wird gesagt hinsichtlich der partiellen Zersetzung von Kohlenoxyd in Kohlensäure und Kohlenstoff: *Mais cette tension (de l'oxyde de carbone) est suffisante pour qu'on puisse, en la détruisant à chaque instant obtenir la décomposition totale de l'oxyde de carbone en charbon et acide carbonique.* Wie also Wasser in einem begränzten Raum nur theilweise verdampft, die ganze Masse jedoch verdampfen kann, wenn der Dampf fortwährend fortgeführt wird, so soll auch CO nur theilweise in CO_2 und C sich umsetzen, falls die gebildeten Producte nicht fortwährend weggeführt werden. Es scheint mir aber schwer einzusehen, weshalb der Druck der gebildeten Kohlensäure die weitere Zerlegung des Kohlenoxydes verhindern würde. Aus einer Zunahme des Druckes läßt sich dieß nicht erklären, da CO und CO_2 gleiches Volumen haben, und die Reaction ist $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$. Statt 2 Vol. CO erhält man 1 Vol. CO_2 , und der Druck nimmt also ab.

Wenn wir nun aber Recht haben, die Analogie zwischen Condensation und chemischer Verbindung nur scheinbar zu nennen, so fällt damit zugleich diese Erklärung. Mag man immerhin diese Erscheinungen Dissociationserscheinungen nennen, so stehen doch diese Versuche bis jetzt unerklärt da, wenn die Deville'sche Theorie einer *décomposition partielle* unbegründet erscheint.

Die Versuche müssen also in anderer Weise interpretirt werden.

Als Hauptmoment bei diesen Versuchen betrachtet De-

ville die partielle Zerlegung. Dafs aber die Zerlegung bei obengenannten Versuchen partiell seyn mufs, läfst sich aus bekannten Sätzen ableiten.

Wenn ein Gas sich bei einer bestimmten Temperatur z. B. 1000° zerlegt, so wird deshalb die ganze Masse beim Durchführen durch eine Röhre sich nicht zerlegen, da es sehr fraglich ist, ob alle Gastheile diese Temperatur während der kurzen Zeit des Durchströmens erhalten können. Bei Wasser, Kohlensäure und überhaupt bei allen von Deville angewandten Gasen kommt eine zweite Ursache hinzu, welche vielleicht von einem viel gröfseren Einflusse ist. Es fällt nämlich auf, dafs die Versuche sich gerade auf Körper beziehen, welche bei der Zerlegung Wärme absorbiren; von einem Dissociationszustande bei NO , ClO , JdH , C_2N , CS_2 usw., welche bei der Zerlegung Wärme entwickeln, ist gar nicht die Rede¹⁾. Es wird bei diesen Gasen auch wohl keine partielle Zersetzung stattfinden; wenn aber ein Wasserdampftheilchen auf die die Zersetzung hervorrufende Temperatur kommt, so absorbirt es zugleich eine beträchtliche Wärmemenge, und wirkt also abkühlend auf die Nachbarmoleculé ein. Sogar wenn die ganze Masse die erforderliche Temperatur hätte, würde doch in der Regel nur ein Theil sich zersetzen beim Durchführen durch eine glühende Röhre. Befindet sich dagegen der Wasserdampf in einem geschlossenen Raum, so scheint mir die ganze Masse bei fortgesetztem Erhitzen sich zerlegen zu müssen. Ich kann nicht einsehen, weshalb bei 1200° z. B. einige Theilchen sich zerlegen sollten und andere nicht, wenn nicht, was hier der Fall ist, die Zerlegung einiger, mittelst der Abkühlung die der übrigen verhindert.

Bei der heifsen und kalten Röhre kann selbstverständlich schon aus dem Umstande, dafs hier die Gastheilchen in der Nähe der kalten Röhre die erforderliche Temperatur nicht erhalten können, nur eine partielle Zerlegung stattfinden.

Deville meint, diese partielle Zersetzung hänge mit der

1) Vergleiche hiermit: Fortschritte der Physik, Berlin 1860 S. 379,

niederen Temperatur, bei welcher sie stattfindet, zusammen. Auf diese Art erklärt er den bekannten Versuch von Grove, wobei geschmolzenes und sogar glühendes Platin in Wasser geworfen etwas Knallgas entwickelt, während die Knallgasflamme selbst Platin schmilzt. Wenn aber Wasserdampf bei der Temperatur t sich durch Wärme allein zersetzt, wird die Flamme auch keine höhere Temperatur haben, das Platin also nur bis t^0 erhitzt werden können. Der Verfasser versucht den Widerspruch zu heben mittelst seiner Theorie, der zufolge Wasserdampf, wenn auch nur partiell, unter t^0 sich zerlegt. Diese Zerlegung bei niedriger Temperatur betrachtet er mittelst obengenannter Versuche als bewiesen.

Diese Theorie scheint mir aber einen inneren Widerspruch zu enthalten. Wasserdampf zerlegt sich bei t^0 mittelst einfacher Erhitzung; diese Zerlegung schreitet allmählich fort und muß bei unveränderter Temperatur t^0 immer vollständig seyn, falls nur die hinreichende Wärmemenge zugeführt wird. Diese Temperatur t mag mit dem Drucke sich ändern, jedenfalls ist sie bei gleichem Drucke immer dieselbe. Bei einer niederen Temperatur kann nun offenbar keine Zerlegung stattfinden, denn sonst wäre nicht t , sondern eine niedere die Zerlegungstemperatur. Zwar meint der Verfasser, die Zerlegung sey in diesem Falle nur partiell; wenn sie aber partiell stattfindet, muß sie auch total seyn können, sobald die Zersetzung, wie bei Deville der Fall ist, nur als Function der Temperatur betrachtet wird. Wenn dennoch bei den Versuchen von Erdmann und Marchand bei kohlenisaurem Kalk sogar in der Weißglühhitze etwas Kohlensäure zurückbleibt, muß hier eine neue Wirkung im Spiele seyn. Diese mag in einer Einwirkung der umgebenden kaustischen Masse bestehen oder bis jetzt noch ganz unbekannt seyn: sie zu ignoriren, wie es im Grunde die Dissociationstheorie mit sich bringt, wird uns auf diesem Gebiete nicht weiter führen.

Ich will hiermit nicht behaupten, daß die Temperatur ohne Einfluß sey auf die Kraft, welche im gebildeten Kör-

per die Moleculë zusammenhält; diese mag bei steigender Temperatur abnehmen, bis bei einer gewissen Temperatur der Körper sich zerlegt. Unter dieser Temperatur findet aber nach dieser Betrachtung keine partielle Zerlegung statt.

Wenn nun Deville doch bei niederer Temperatur Zerlegung findet, muß eine andere Ursache im Spiele seyn.

Wenn Wasserdampf mit einem dritten Körper in Contact ist, der ungleich auf die beiden Componenten einwirkt, so muß, wenn bei t° Wärme allein den Dampf zerlegt, diese neue Wirkung die der Wärme unterstützen und also schon unter t° Zersetzung hervorrufen. Beim Grove'schen Versuch hat man nur eine ungleiche Wirkung vom Platin auf die Componenten des Wasserdampfes anzunehmen. Eine derartige Ursache läßt sich beim Wasserdampf immer nachweisen. Es ist nämlich bekannt, daß das gebildete Knallgas sich bei Abkühlung in Wasserdampf umsetzt; die Componenten müssen also von einander getrennt werden, was nur möglich ist, wenn ein dritter Körper ungleich einwirkt. So benutzt Deville eine Thonröhre, durch welche der Wasserstoff diffundirt, der Sauerstoff aber nicht; ist dieß nun freilich keine chemische Wirkung, so verhält diese Röhre sich doch verschieden gegen die Componenten. Zwar findet Deville auch Zersetzung des Wasserdampfes, der mit Kohlensäure gemischt eine Röhre durchstreicht; hier wird aber die Temperatur (p. 311) nicht angegeben und möglicherweise mag die Zersetzungstemperatur des Wassers erreicht worden seyn.

Auch wird hier Kohlensäure zerlegt und die Wirkung ist also jedenfalls nicht so einfach, wo noch folgendes hinzukommt. Es bleibt bei nachfolgender Abkühlung etwas Knallgas zurück, da ein neutrales Gas, die Kohlensäure, mechanisch die Wiederbildung verhindert; es sollte dann auch, wenn nur Wasserdampf durch die Röhre geführt wird, eine geringe Knallgasmenge auftreten, da der Wasserdampf gleich gut wie Kohlensäure, als neutrales Gas, die Wiederbildung verhindern muß. Dieß ist jedoch nicht der Fall.

Es wird, p. 306, Wasserstoff durch eine poröse Röhre geführt, welche von einer zweiten umgeben ist; in den ringförmigen Zwischenraum leitet man Kohlensäure. »Ainsi, sagt Deville, «en vertu de l'endosmose les deux gaz ont changé de lieu». Da nun aber die poröse Röhre homogen ist, läßt sich schwer einsehen, weshalb die Gase ganz wechseln, und der Proceß nicht aufhört, wenn an beiden Seiten die Gemische die nämlichen sind. So bleibt bei den Versuchen öfters eine Unsicherheit übrig.

Ob schliesslich die partielle Zerlegung mit der niederen Temperatur direct zusammenhänge, läßt sich aus diesen Versuchen nicht folgern; sie läßt sich dagegen, wie oben angegeben wurde, aus bekannten Ursachen ableiten, und es wird von Deville nicht gezeigt, daß diese zur Erklärung unzureichend sind. Das Partielle scheint mir bei diesen Versuchen etwas Unwesentliches zu seyn; die Zersetzung könnte ebenso gut total seyn.

Wenn mir also bei den Dissociationsversuchen die Einwirkung eines dritten Körpers nothwendig erscheint, so will ich doch dieser Erklärung kein zu großes Gewicht beilegen. Es ist hier der Mangel einer Moleculartheorie der chemischen Verbindungen (etwa wie die von Clausius für die Verdampfung) äußerst fühlbar. Sogar scheint es mir *a priori* nicht unmöglich, daß aus einer solchen Theorie eine partielle Zerlegung, welche dann mit der Wirkung der Masse zusammenhängen muß, hervorgehen könnte; so lange wir aber eine solche Theorie vermissen, müssen wir uns an die bekannten physikalischen Gesetzen halten, und vor allem uns hüten eine Theorie als zuverlässig zu betrachten, welche einerseits auf nicht ganz unzweideutigen Versuchen, andererseits auf völlig unbewiesenen Analogien beruht.

Diese Erörterung hätte viel kürzer seyn können, wenn nur die Hauptsätze besprochen wären; die großen wissenschaftlichen Verdienste des Hrn. Sainte-Claire-Deville scheinen mir aber dieser Theorie eine Sanction verliehen zu haben, welche sie meiner Ansicht nach nicht verdient,

derentwegen sie aber eine mehr eingehende Widerlegung erfordert. Mögen immerhin meine Bemerkungen unrichtig seyn: jedenfalls wird es seinen Werth haben eine Theorie von so großer Tragweite einer näheren Prüfung unterworfen zu haben.

Zütphen, September 1866.

II. Ueber das Spectrum des elektrischen Büschel- und Glimmlichtes in der Luft; von A. Schimkow,

Docent der Physik in Charkow ¹⁾.

(In dem Laboratorio des Prof. Magnus zu Berlin ausgeführt.)

Die Lichterscheinungen, welche bei den verschiedenen Entladungen der Elektricität sich zeigen, sind vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Insbesondere sind sie von Faraday studirt worden. In der Serie XII seiner *Experimentaluntersuchungen* unterscheidet er die Funkenentladung, die Büschel- und die Glimmlicht-Entladung und giebt eine ausführliche Beschreibung der Eigenthümlichkeiten, so wie auch der Bedingungen, bei welchen er diese verschiedenen Arten der elektrischen Entladung erhalten hat. Die neue elektrische Maschine von Hrn. Holtz bietet ein geeignetes Mittel, diese verschiedenen Arten der elektrischen Entladung mit Leichtigkeit hervorzubringen. Wenn man nämlich die kleine Leydener Flasche, welche Hr. Holtz mit seiner Maschine verbunden hat, auf die Conductoren auflegt, so erhält man in der Luft die gewöhnliche Funkenentladung. Nimmt man die Flasche fort, so geschieht die Entladung als Büschel, in welchem man einzelne schwach leuchtende, röthlich-violett gefärbte Streifen unterscheiden kann. Diese Streifen enden in der Nähe der Elektroden

1) Aus dem Monatsbericht der Akademie der Wissensch. zu Berlin für 1866, S. 375.

in kleinen hellleuchtenden Funken von der Helligkeit und Farbe der gewöhnlichen Funkenentladung. Wenn die Elektroden ziemlich weit von einander entfernt sind, so sind diese Streifen deutlich gesondert in bogenförmigen Linien, und bei starker Ladung erscheint dann das Büschel fast kugelförmig; werden die Elektroden einander genähert, so sind die Streifen weniger gekrümmt und gehen in ein engeres Bündel zusammen, so daß man bei gewisser Entfernung der Elektroden eine dichte Lichtmasse erhält, in welcher sich die einzelnen Streifen nicht mehr unterscheiden lassen. Werden die Elektroden möglichst von einander entfernt, so geht das Licht nicht mehr von einer Elektrode zur andern, sondern ist nur an diesen wahrnehmbar, und bildet so das Glimmlicht.

Die Funkenentladung ist bereits mehrfach der Spectralanalyse unterworfen worden. Namentlich haben die Untersuchungen von Masson¹⁾, Ångström²⁾ und van der Willigen³⁾ gezeigt, daß die Beschaffenheit des Lichtes des Funkens von dem Stoff der Elektroden, so wie auch von dem Medium, in welchem dieselben sich befinden, abhängt. Jedes Metall und jedes Gas ist dabei durch eine bestimmte Anzahl von mehr oder minder leuchtenden, verschieden gefärbten und auf eine bestimmte Weise geordneten Linien ausgezeichnet, so daß häufig ein Blick auf das Spectrum genügt, um die Körper, welche in dem Funken leuchten, zu bestimmen. In der Abhandlung von van der Willigen allein finden sich einige Beobachtungen über das Licht der Büschel und das Glimmlicht in der Luft. Er giebt an, daß dieses Licht ein Spectrum von anderm Aussehen liefert, als das des Funkens. An einer Stelle⁴⁾ führt er Beobachtungen an über »das Licht, welches um den negativen Draht glimmt, und über den positiven Büschel, oder vielmehr über den leuchtenden Funken,

1) *Ann. de Ch. et de Ph. Sér. III, T. XXXI, p. 295.*

2) *Pogg. Ann. Bd. XCIV, S. 141.*

3) *Pogg. Ann. Bd. CVI, S. 610.*

4) *Pogg. Ann. Bd. CVI, S. 626.*

der sich auf der äussersten Spitze des positiven Drahtes zeigt«. Er bemerkte darin wenig scharf abgegränzte gefärbte Streifen, welche verschiedenes Aussehen darboten, je nachdem man das Licht an der positiven oder negativen Elektrode beobachtete. Aus seinen Tabellen ¹⁾ geht hervor, daß im Spectrum des Funkens bei der negativen Elektrode die hellsten Streifen in den mehr gebrochenen Theilen des Spectrum, nämlich in Grün und Blau, sich befinden, während im Spectrum des Funkens an der positiven Elektrode solche Streifen sich im Orange und Gelb zeigten.

Bereits vor der Untersuchung von Van der Willigen hat Hr. Prof. Dove eine Arbeit über das elektrische Licht veröffentlicht ²⁾, in welcher er durch Untersuchung des Büschellichtes mittelst der Absorption durch farbige dioptrische Medien nachweist, daß die rothen und gelben Strahlen in demselben fehlen. Er sagt darin ³⁾: »Ein durch Erwärmung glühend werdender Draht ist zuerst roth, dann orange, endlich weiß, verhält sich also wie die Vereinigung des Lichtes, welches man erhält, wenn man einen Schirm vor dem durch denselben verdeckten Spectrum wegzieht, so daß zuerst das rothe Ende sichtbar wird, dem zuletzt sich das violette hinzufügt. Ganz anders verhält sich die Steigerung der Helligkeit von dem schwach leuchtenden Büschel zum hellen Funken. Hier ist es als wenn der weggezogene Schirm zuerst das violette Ende frei machte; dann die andern Farben. Schon dieser Unterschied macht es unwahrscheinlich, daß die elektrischen Lichterscheinungen im Stadium geringer Helligkeit einem allmählich zunehmenden Glühen fester Theile zugeschrieben werden können. Sie verhalten sich vielmehr wie die schwach leuchtende Flamme des Wasserstoffs, welche durch feste glühende Kohle in den sogenannten Gasflammen oder durch andere feste Körper, wie bei dem Drummond'schen Licht, weiß wird. Das eigentliche elektrische Licht ent-

1) A. a. O. S. 628 und 629.

2) Pogg. Ann. Bd. 101, S. 292.

3) A. a. O. S. 294.

steht in dem umgebenden isolirenden luftförmigen Medium auf große Entfernungen hin, wenn dasselbe verdünnt wird. In Bezug auf die Spectraluntersuchung des Büschellichtes sagt Derselbe¹⁾: »Die Strahlen des Büschels erscheinen durch ein gleichseitiges Prisma von Guinand'schem Flintglase, in welchem ich mehrere der Fraunhofer'schen Linien des Tageslichtes mit bloßem Auge sehe, betrachtet, in fast unveränderter Farbe, nur etwas breiter, während der helle Fufspunkt des Büschels ein Spectrum giebt, in welchem roth, grün und violett lebhaft hervortritt und sich von dem eines kleinen Funkens kaum unterscheidet«.

Für eine eingehendere Spectral-Untersuchung des Büschellichtes konnte dasselbe nur in Form der erwähnten dichten Lichtmasse angewendet werden, weil es nur dabei eine hinlängliche Lichtintensität hat und eine unveränderte Stellung zwischen den Elektroden behält. Anfangs bediente ich mich eines gewöhnlichen Spectralapparates mit einem Prisma und mit einem Fernrohr von achtfacher Vergrößerung. Nachdem zersetzte ich dieses Prisma durch die Prismen eines Hoffmann'schen Spectroskops, das fünf aneinander liegende Prismen enthält, zwei aus Flintglas und drei aus Crown Glas, welche letzteren die durch die zwei ersteren bewirkte Ablenkung der Strahlen von mittlerer Brechbarkeit aufheben. Die Dispersion des Lichtes bei dieser Einrichtung ist etwa ein und einhalb mal so groß, als durch ein Flintglasprisma von einem Winkel von 60°. Die geringe Höhe dieser Prismen brachte keinen Nachtheil hervor, weil die Entfernung der Elektroden und daher die Länge des zu beobachtenden Lichtes nicht größer war, als die Höhe der Prismen. Vor diesen Prismen befand sich eine Spalte, deren Richtung mit der des Büschels zusammenfiel. Die Breite der Spalte betrug bei allen Versuchen nahe 0,3^{mm}. Jedesmal wenn die Spalte enger gemacht wurde, war das obnehin schwachleuchtende Spectrum noch dunkler und obgleich noch darin die hellen Streifen erkannt werden konnten, vermochte man doch

1) A. a. O. S. 294.

den Faden des Fernrohres, wegen des schwachen Leuchtens der Streifen, nicht einzustellen. Es war ferner nicht möglich, gleichzeitig das Spectrum und das reflectirte Bild des beleuchteten Maafstabes zu beobachten, mit dem die Spectralapparate versehen sind; denn das Spectrum war wegen der vergleichsweise geringen Intensität seines Lichtes nicht zu erkennen. Um indeß die Lage der einzelnen Strahlen an der Scale bestimmen zu können, wurde das Fadenkreuz auf den zu bestimmenden Streifen eingestellt. Nachdem alsdann das Fernrohr in dieser Lage befestigt war, wurde die Scale beleuchtet und der Punkt der Scale beobachtet, der mit dem Fadenkreuz zusammenfiel. Bei solchem Verfahren können diese Beobachtungen keinen Anspruch auf eine große Genauigkeit machen; dessen ungeachtet gewähren sie, wie ich glaube, einen Aufschluß über die Natur des Büschel- und des Glimmlichtes.

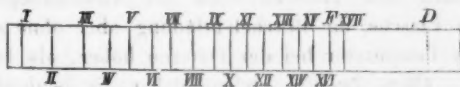
Zuerst wurde durch Anwendung der kleinen Leydener Flasche der Holtz'schen Maschine eine Funkenentladung zwischen Messingelektroden erzeugt und das glänzende Spectrum derselben beobachtet. Es war dies ähnlich dem Spectrum, welches von Masson, Ångström und von van der Willigen beschrieben ist¹⁾, und bekanntlich helle und gefärbte Streifen auf einem verhältnißmäßig dunklen Hintergrunde darbietet. Von diesen Streifen wählte ich zwei der glänzendsten, einen im Grün, den andern im Orange (die ich in dem Folgenden mit *F* und *D* bezeichnen werde, ohne damit auszusprechen, daß sie genau mit den so bezeichneten Fraunhofer'schen Linien zusammenfallen²⁾). Zugleich dienten diese Streifen dazu, um die Unveränderlichkeit der Stellung der verschiedenen Theile des Apparates zu constatiren.

Wurde sodann die Flasche von der Maschine entfernt,

1) A. a. O.

2) Diese Linien fallen wahrscheinlich zusammen mit den Linien β und δ von Masson, welche er in allen Spectren des elektrischen Funkens zwischen Elektroden von verschiedenen Metallen in der Luft gefunden hat. A. a. O. p. 302 bis 306.

so konnte man, ohne etwas an dem Apparat zu ändern, das Büschellicht beobachten. Das Spectrum, das dieses lieferte, ist außerordentlich schwach, so daß das Auge, welches das Funkenspectrum beobachtet hat, erst einiger Zeit bedarf, um es wahrzunehmen. Besonders schwach ist der rothe und gelbe Theil; nur in dem stärker brechbaren, dem blauen und violetten, lassen sich Streifen erkennen. Gewöhnlich treten unten an dem Büschelspectrum kurze schmale leuchtende Linien hervor, von derselben Art, wie im Funkenspectrum; unter denselben lassen sich sowohl die dem Medium, in welchem das Büschel entsteht, als auch die dem Stoff der Elektroden angehörenden unterscheiden. Es verdanken diese Linien ihre Entstehung kleinen Funken, die man auch mit bloßem Auge in dem Büschel an den Elektroden beobachten kann. In dem Folgenden soll unter Spectrum des Büschellichtes nur das Spectrum verstanden werden, welches das Licht des mittleren Theiles des Büschels giebt. Diefs Spectrum erschien in seinem blauen und violetten Theile ähnlich wie das, welches Morin vom Stickstoff angiebt¹⁾ und nahe ebenso wie das, welches Plücker und Hittorf in den *Philosophical Transactions* 1865 als *Spectrum primi ordinis Nitrogeni* abgebildet haben. Es zeigte einzelne dicht an einander liegende, gleichsam abschattirte Banden, fast alle von gleicher Breite. Die weniger gebrochene Seite dieser Banden war schärfer abgegränzt als die andere, welche dunkler schattirt erschien, so daß dadurch diese Banden das Aussehen hatten, als ob sie gekrümmt wären. Die untenstehende Figur zeigt die Vertheilung der Banden im Spec-



trum des in der Luft erzeugten Büschellichtes. *F* und *D* bezeichnen die Lage der zwei genannten hellen Linien des

1) S. Wiedemann. Die Lehre vom Galvanismus und Elektromagnetismus, Theil II, S. 876.

Funkenspectrums. Die römischen Zahlen beziehen sich auf die Stellen der größten Helligkeit der einzelnen Banden. Der hellste Theil des Spectrums liegt zwischen IV und VIII. Die violette Farbe von diesen Streifen, so wie auch die blaue von X bis XII kann man noch unterscheiden; I bis III sind zu dunkel, um noch ihre Farbe zu bestimmen, und XIV bis XVII sind schon sehr verschwommen. Von XVII nach *D* hin kann man keine Banden mehr unterscheiden. Das Licht erscheint continuirlich, aber sehr schwach.

Wenn man den Faden des Fernrohres auf das Maximum des Lichtes einer der Banden des Büschelspectrums einstellt und sodann durch Auflegen der Leydener Flasche zu der Funkenentladung übergeht, so sieht man, daß jede Bande im Blau und Violet des Büschellichtes mit einer hellen Linie des Funkenspectrums zusammenfällt. Aber die glänzende grüne Linie (mit *F* auf der Zeichnung bezeichnet) und besonders das Roth und Gelb des Funkenspectrums waren im Büschelspectrum kaum bemerkbar. Der blaue und violette Theil der beiden Spectra hat sogar, ungeachtet der Aehnlichkeit der Vertheilung der Lichtmaxima, ein ganz verschiedenes Aussehen, indem im Funkenspectrum die hellen Linien nur wenig gegen den übrigen Theil hervortreten, während in dem schwach leuchtenden Büschelspectrum der Unterschied zwischen den dunklen und leuchtenden Stellen größer ist.

Der Mangel an Roth und Gelb in dem Büschellicht führte zu dem Schlufs, daß die Luft bei den verschiedenen Erregungen, welche der Funken- und Büschelentladung entsprechen, verschiedenes Licht ausstrahlt. Da die Funkenentladung nur erhalten wird bei Anwendung einer Leydener Flasche, die Büschelentladung aber ohne solche, so ist die Temperatur bei der ersteren höher, als bei der letzteren. Ohne Zweifel stehen daher die beobachteten Eigenthümlichkeiten bei der Funken- und Büschelentladung im Zusammenhange mit der Temperatur der durch die Entladung erzeugten Erwärmung.

Es war nun zu untersuchen, was eigentlich im Büschel-

licht leuchte. Ich erzeugte dasselbe deshalb sowohl in reinem Stickgas als in Sauerstoff. Hierfür wurde ein Glasrohr benutzt, welches an den Enden in Messing gefast war. Die Oeffnungen des Rohres konnten mittelst zweier Kegel aus Messing luftdicht verschlossen werden. Durch jeden dieser Kegel ging ein enges Rohr; außerdem befand sich ein, nach der Länge des Rohres beweglicher Draht in demselben, welcher als Elektrode diente. Mittelst der engen Röhren konnte man das zu untersuchende Gas so lange durch die Glasröhre gehen lassen, bis darin keine Spur von der atmosphärischen Luft mehr zurückgeblieben war. Dann wurden die Oeffnungen verschlossen. Es stellte sich sogleich heraus, daß das Spectrum des in Stickgas hervorgebrachten Büschellichtes mit dem in der Luft übereinstimmte. Dagegen war es im Sauerstoff kaum möglich das Büschellicht zu erzeugen. Schon Faraday hat darauf aufmerksam gemacht¹⁾, daß das Büschellicht im Sauerstoff sehr gering im Vergleich mit dem in der atmosphärischen Luft und noch mehr mit dem in Stickgas ist. Ich möchte fast sagen, daß ich niemals reines Büschellicht im Sauerstoff erhalten habe. Denn es wurde nur bisweilen ein schwaches phosphorisches Licht beobachtet, dessen Spectrum keine Spur von hellen oder dunklen Linien zeigte. Bei den Bedingungen, unter denen im Stickgas ein Büschellicht entsteht, erhält man im Sauerstoff nur einzelne deutlich getrennte dünne Funken, deren Farbe ganz ähnlich der Farbe der gewöhnlichen Funkenentladung im Sauerstoff, nur von viel geringerer Intensität war. Die geringste Beimengung von Stickstoff ändert die Erscheinung. Kurze Zeit nachdem die Röhre mit Sauerstoff gefüllt war, zeigten sich die dem Stickstoff zugehörenden Banden, was offenbar davon herrührte, daß die atmosphärische Luft durch Diffusion in die Röhren eingetreten war. Denn als eine durch Zuschmelzen hermetisch verschlossene Röhre mit Sauerstoff angewendet wurde, trat solche Aenderung nicht ein.

Man kann also hiernach als festgestellt annehmen, daß

1) Faraday's *Researches* Ser. XII, 1457.

das elektrische Büschellicht in der Luft nur von dem Leuchten des Stickstoffs herrührt. Das Glimmlicht in der atmosphärischen Luft verhielt sich ebenso, wie das Büschellicht, mochte es beim Ausströmen der positiven Elektrizität aus einer Spitze in die Luft oder beim Uebergange der Elektrizität zwischen zwei Spitzen erhalten werden. Wiewohl dasselbe nur ein sehr schmales und schwach leuchtendes Spectrum gab, so konnte man doch die hellsten Banden des Büschelspectrums im Stickstoff darin unterscheiden.

Die beiden Bestandtheile der Luft, verhalten sich bei den verschiedenen Entladungen verschieden. Bei der Funkenentladung sendet außer dem Stickstoff auch der Sauerstoff Licht aus, denn die hellen Linien, welche man in dem Funkenspectrum in der atmosphärischen Luft beobachtet, enthalten neben den Stickstofflinien auch die von Sauerstoff. Bei der Büschelentladung verhält es sich anders: bei dieser leuchtet nur der Stickstoff und zwar in anderer Weise als bei der Funkenentladung, was, ohne Zweifel, seinen Grund in der verschiedenen Erwärmung hat, welche bei beiden Arten der Entladung stattfindet.

Dieses verschiedene Verhalten ist auch schon von Hittorf und Plücker beobachtet¹⁾. Sie wandten bei ihren Versuchen Inductorien von verschiedener Größe an und konnten theils dadurch, theils durch Einschalten von Leydener Flaschen die Temperatur der Entladung beträchtlich verändern. Diese fand in Glasröhren statt, welche mit mehr oder weniger verdünnten Gasen und Dämpfen gefüllt waren. Sie beobachteten hierbei, daß mehrere Körper verschiedene Spectra bei verschiedenen Temperaturen geben. So führen sie namentlich vom Stickstoff drei verschiedene Spectra an. Das bei der niedrigsten Temperatur erzeugte, das sie das erste Spectrum der ersten Ordnung nennen, enthält die weniger brechbaren Strahlen und erstreckt sich vom Roth bis zum Violett; der helle und gefärbte Hintergrund erscheint durch schwarze Linien so schattirt, daß dadurch einander ziemlich ähnliche schmale

1) *Philosophical Transactions* 1865.

Streifen gebildet werden. Dieses Spectrum nennen Plücker und Hittorf das Spectrum der schattirten Streifen (*sp. of shaded bands*). Das zweite Spectrum der ersten Ordnung umfasst nach ihrer Angabe nur die mehr brechbaren Strahlen von Violet bis zum Gelb. Dieses ist auch getheilt in fast gleiche Felder, in welchen schwarze Linien ziemlich gleich geordnet sind und zwar so, daß wenn man von den weniger zu den mehr gebrochenen Strahlen fortgeht, die Linien immer dicker und dichter gestellt erscheinen. Plücker und Hittorf nennen dieses Spectrum das Spectrum der gestreiften Felder (*sp. of channelled spaces*). Das Spectrum, das sie bei Anwendung der höchsten Temperatur erhielten und daß sie das Spectrum der zweiten Ordnung nennen, zeigte sehr helle Linien in allen seinen Theilen, die hellsten in Grün und Gelb.

Das Spectrum der Funkenentladung in Stickstoff war soweit sich diess nach der Zeichnung beurtheilen läßt, dem Spectrum der zweiten Ordnung nach Plücker und Hittorf gleich, und ist dasselbe, welches Masson, Ångström und van der Willigen, obwohl nicht so ausführlich wie Plücker und Hittorf, beschrieben haben. Ich muß indess bemerken, daß ich, wahrscheinlich wegen der geringen Dispersion und der schwächeren Vergrößerung meines Apparates, die einzelnen von Plücker und Hittorf beobachteten hellen Linien nicht sehen konnte, sondern nur Gruppen von Linien. Das Spectrum der Büschel- und Glimmlicht-Entladung im Stickstoff war ebenso dem zweiten Spectrum der ersten Ordnung, d. h. dem Spectrum der gestreiften Felder nach Plücker und Hittorf, gleich. Die einzelnen, die eigenthümliche Schattirung verursachenden Linien habe ich hier ebenfalls nicht gesehen, wohl aber den Eindruck der Convexität der Felder, welchen diese Linien nach der Angabe jener Gelehrten bewirken. Um mich von der Identität der Büschelentladung im Stickstoff mit der durch eine Geißler'sche Stickstoffröhre zu überzeugen, ließ ich die Entladung eines Inductoriums durch ein Spectralrohr mit Stickstoff hindurchgehen und bestimmte

die Lage der Streifen im Spectrum. Abgesehen davon, daß das Roth und Gelb verhältnißmäßig viel heller in diesem als im Büschelspectrum waren, und daß das ganze Spectrum viel intensiver erschien, war dieß dem Spectrum des Büschellichtes im Stickstoff sowohl wie in der Luft gleich. Bei der Helligkeit des Spectrums von dem Spectralrohr konnte man das verschiedene Aussehen der beiden Enden des Spectrums, so, wie es von Plücker und Hittorf angegeben ist, wahrnehmen. Es ist mir niemals gelungen diese beiden Enden und besonders das erste Spectrum gesondert zu erhalten. Es ist indeß doch möglich, das Licht des einen Endes des Spectrums mehr zu schwächen als das des anderen. So kann man sich überzeugen, daß die Einschaltung eines großen Widerstandes in den Entladungsbogen eines Inductoriums zu einer verhältnißmäßig größeren Verminderung der Intensität des Lichtes der weniger gebrochenen als der mehr gebrochenen Strahlen des Stickstoffspectrums führt. Man kann schon mit bloßem Auge die Veränderung der Farbe des Lichtes wahrnehmen, wenn man einen großen Widerstand in den Bogen einschaltet, besonders wenn man eine Vorrichtung anbringt, um denselben abwechselnd ein- und auszuschalten. Als Widerstand wandte ich eine 4 bis $4\frac{1}{2}$ Meter lange nasse Schnur an, welche um einen langen Glasstreifen aufgewickelt war. Jedesmal wenn dieses Schnur in den Bogen eingeschaltet wurde, erschien das Stickstofflicht dunkler und auch mehr violett als vorher¹⁾. Durch den geeigneten Widerstand konnte man das Licht in dem Spectralrohr so modificiren, daß es sich mit dem Büschellicht ganz gleich verhielt und auch schon dem unbewaffneten Auge von gleicher Farbe erschien. In beiden Spectren fehlte der rothe und gelbe Theil fast ganz.

Da das Einschalten einer nassen Schnur die Erwärmung in dem Schließungsbogen und daher auch in dem

1) Der Einfluß der Beschaffenheit des Schließungsbogens auf die Färbung des Entladungsfunkens ist schon von Riebs angegeben. *Die Lehre von der Reibungselektricität* §. 674.

Spectralrohr schwächt¹⁾, so geht aus diesen Versuchen hervor, daß bei niedriger Temperatur das Stickgas vorzugsweise die stärker brechbaren Strahlen aussendet und die weniger brechbaren, das Roth und Gelb, erst bei höherer Temperatur auftreten. Es steht dies im Widerspruch mit der Angabe²⁾ von Plücker und Hittorf, nach welcher Stickgas bei der niedrigeren Temperatur, bei welcher es zu leuchten anfängt, ein gelbes Licht, welches das erste Spectrum der ersten Ordnung giebt, aussendet.

Um ganz sicher darüber zu seyn, schaltete ich einen so großen Widerstand bei der Entladung des Inductoriums ein, daß in dem, in dem Schließungsbogen befindlichen Stickstoffrohr kein Licht bemerkbar war und verminderte dann diesen Widerstand allmählich. Dabei erschien zuerst ein Spectrum, in welchem das Roth und Gelb sehr schwach war, und erst bei geringerem Widerstande trat dieser Theil des Spectrums klarer hervor und überstrahlte bald den stärker brechbaren Theil.

Das verhältnißmäßig frühere Erlöschen der weniger brechbaren Strahlen des Stickstoffspectrums bei Verkleinerung der Intensität des Stroms und bei Erniedrigung der Temperatur des Gases ist jedenfalls bemerkenswerth. Es steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit dem zuerst von Plücker beobachteten³⁾ und nachher von von Waltenhofen bestätigten⁴⁾ Factum, daß bei fortschreitender Verdünnung eines jeden Gases, durch welches die Entladung eines Inductoriums hindurchgeht, die weniger brechbaren Strahlen früher als die brechbaren erlöschen⁵⁾. Worauf dieser Zusammenhang beruhe, darüber wage ich bis jetzt keine Aeußerung.

Faßt man das Ergebniß dieser Untersuchung zusammen,

1) Riefs a. a. O. S. 426.

2) S. 33 der erwähnten Abhandlung.

3) Pogg. Ann. Bd. 116, S. 51.

4) Pogg. Ann. Bd. 126, S. 535.

5) Masson (a. a. O. p. 306 bis 308) führt eine Beobachtung an, welche der Angabe von Plücker und v. Waltenhofen widerspricht.

so geht daraus hervor, daß das Büschellicht und ebenso das Glimmlicht auf einem Leuchten des Stickgases beruhen, und zwar werden bei niedriger Temperatur die stärker brechbaren Strahlen vorzugsweise ausgesendet. Bei dieser Temperatur leuchtet der Sauerstoff fast gar nicht.

Es stimmt dies mit der Angabe¹⁾ von Plücker und Hittorf überein, daß man nicht ganz reines Stickgas anzuwenden braucht um ein reines Stickstoffspectrum zu erhalten, und²⁾ daß man in einem mit atmosphärischer Luft gefüllten Spectralrohr das Sauerstoffspectrum nur bei Einschaltung einer Leydener Flasche erhält.

III. Ueber Widerstandsbestimmungen an Thermosäulen; von W. Beetz.

Wenn eine Thermosäule in den Kreis eines elektrischen Stromes eingeschaltet wird, so bietet sie demselben, wie jeder Leiter, einen Widerstand, außerdem aber setzt sie der primären elektromotorischen Kraft eine secundäre entgegen. Sey z. B. die Thermosäule aus Wismuth und Antimon zusammengesetzt, so erregt der Strom nach der bekannten Beobachtung von Peltier³⁾ beim Uebergange vom Wismuth zum Antimon Kälte, bei dem vom Antimon zum Wismuth Wärme. Nach den Untersuchungen von v. Quintus Icilius⁴⁾ und von Frankenheim⁵⁾ stehen die beim Durchgange eines Stromes durch eine Thermosäule erregten Wärme- und Kältemengen unter sonst gleich-

1) A. a. O. §. 15.

2) A. a. O. §. 62.

3) *Ann. de chim. et de phys. T. LVI, p. 371.* Vergl. Moser im *Report. T. I, S. 333* und v. Quintus Icilius in diesen *Ann. Bd. LXXXIX S. 401**.

4) Diese *Ann. Bd. LXXXIX, S. 377**.

5) Diese *Ann. Bd. XCI. S. 161**.

chen Umständen in geradem Verhältniß zur Intensität des Stromes, und da, innerhalb gewisser Gränzen, die elektromotorische Kraft einer Thermosäule der Temperaturdifferenz ihrer Löthstellen gerade proportional ist, so steht auch diese elektromotorische Kraft im geraden Verhältniß zur Stromintensität. Ist also die primäre elektromotorische Kraft im Strome $= E$; der gesammte Leitungswiderstand der Kette, den der Thermosäule ausgenommen, $= R$; der Widerstand der Thermosäule $= x$, und die durch die Strom-einheit in ihr erregte elektromotorische Gegenkraft $= k$, so ist die Intensität, welche der Strom haben würde, wenn sich keine elektromotorische Gegenkraft erzeugte

$$J = \frac{E}{R + x},$$

wenn sie aber erzeugt wird

$$i = \frac{E - ik}{R + x}.$$

Dieser Ausdruck kann aber die Form

$$i = \frac{E}{R + [x + k]}$$

annehmen, d. h. jene, der Stromstärke proportionale Gegenkraft spielt ganz dieselbe Rolle, wie ein, von der Stromintensität unabhängiger Leitungswiderstand. Wenn man daher, um den Widerstand x der Thermosäule nach der Ohm'schen Methode zu bestimmen, die Säule in den Kreis eines elektrischen Stromes eingeschaltet, so wird dieses x immer um eine constante Gröfse k zu groß gefunden, ohne alle Rücksicht auf i . Es ist klar, daß auch die Richtung, in welcher der Strom die Thermosäule durchfließt, ohne Einfluß auf das Vorzeichen von k ist, da die secundäre elektromotorische Kraft, wie schon Frankenheim¹⁾ bemerkt hat, unter allen Umständen von der primären zu subtrahiren ist.

An der angeführten Thatsache wird Nichts geändert, wenn die Bestimmung von x nach der Kirchhoff'schen Methode mit Anwendung eines Brückendrahtes geschieht,

1) A. a. O. S. 176*.

Ist nämlich E die elektromotorische Kraft des primären Elektromotors, R der Widerstand der unverzweigten Leitung, sind a , b und c die Widerstände der Zweige, welche der Mefsapparat enthält, x ein Widerstand gleich dem der Thermosäule, und sind die Widerstände so gewählt, daß sich $a:b=c:x$ verhält, also im Brückendrahte z die Stromstärke gleich Null ist, so kann man, um die Intensität im Leiter x zu finden, wie Bosscha¹⁾ gezeigt hat, den Leiter z einfach aus der Betrachtung fortlassen. Die Stromstärke in x ist dann

$$J = \frac{E}{R + \frac{(a+c)(b+x)}{a+b+c+x}} \cdot \frac{a+c}{a+b+c+x}$$

$$= \frac{E(a+c)}{R(a+b+c) + b(a+c) + (R+a+c)x}$$

Wird nun für x die an Widerstand gleiche Thermosäule eingeschaltet, so entsteht in derselben eine elektromotorische Gegenkraft; die Intensität in x sinkt von J auf i herab, und die Gegenkraft nimmt für den Gleichgewichtszustand wieder die Gröfse ik an. Jetzt ist daher

$$i = \frac{-ik}{b+x + \frac{R(a+c)}{R+a+c}} + \frac{E}{R + \frac{(a+c)(b+x)}{a+b+c+x}} \cdot \frac{a+c}{a+b+c+x}$$

$$= \frac{E(a+c)}{R(a+b+c) + b(a+c) + (R+a+c)[x+k]}$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von dem für J gefundenen nur dadurch, daß x durch $x+k$ ersetzt ist, also wird auch bei Anwendung der Brückenmethode der Widerstand einer Thermosäule stets um eine von der Stromstärke unabhängige Gröfse zu groß gefunden.

Um dieses Gesetz experimentell zu bestätigen, bediente ich mich zweier Thermosäulen: einer 49 paarigen Wismuth-Antimon-Säule von Sauerwald und der 769 paarigen Neusilber-Eisen-Säule, welche R. Kohlrausch²⁾ construirt und beschrieben hat. Der Leitungswiderstand

1) Diese Ann. Bd. CIV, S. 460*.

2) Diese Ann. Bd. LXXXII, S. 412*.

der Thermosäulen soll im Folgenden wieder mit x bezeichnet werden, dagegen mit x' deren scheinbarer Leitungswiderstand; wie er im geschlossenen Strome durch das Hinzutreten der elektromotorischen Gegenkraft vergrößert auftritt.

Die Säulen waren mit einer dicken Lage von Baumwolle bedeckt und dann in einen Kasten von Weißblech eingeschlossen, aus dem nur die dicken Leitungsdrähte herausragten. Hierdurch waren sie vor störendem Einfluß der Wärmeleitung, Wärmestrahlung und Luftströmung vollkommen geschützt. Um auch von inneren Störungen: von möglicher Ungleichartigkeit der Löthstellen, von Wärmerrückständen an einzelnen Stellen unabhängig zu seyn, wurden in den ersten Versuchsreihen die Thermosäulen bald so eingeschaltet, daß der Batteriestrom vom Wismuth zum Antimon oder vom Neusilber zum Eisen (P), bald so, daß er vom Antimon zum Wismuth oder vom Eisen zum Neusilber (N) durch die Säulen ging. Jedesmal aber wurde das Galvanometer so in die Leitung eingefügt, daß der Sinn der Ablenkung unverändert blieb. Die Messungen geschahen mittelst des Siemens'schen Stöpselbrückenapparates. Die Bestimmung von x' bot keine Schwierigkeiten. Wenn man die Größen a und b festgestellt, und c so lange verändert hat, daß bei einem kurzen Anschlage des den Strom schließenden Hebels das Galvanometer einen nur unbedeutenden Ausschlag giebt, also die Gleichgewichtsbedingung $a : b = c : x$ annähernd hergestellt ist, und man schließt dann den Hebel dauernd, so sieht man den Widerstand schnell wachsen. Ist durch Veränderung von c das Gleichgewicht wieder hergestellt, so ist der Werth x gefunden. Um denselben für verschiedene Werthe von i messen zu können, wurde der Batteriestrom durch 1, 2, 3 oder 4 Grove'sche Elemente erregt. Bei der Größe der Widerstände a und b (1000 und 100) und der relativen Kleinheit der Widerstände der Thermosäulen war die in diesen erregte primäre (d. h. dem Quadrate der Stromstärke proportionale) Wärme so gering, daß ihr Einfluß

so geht daraus hervor, daß das Büschellicht und ebenso das Glimmlicht auf einem Leuchten des Stickgases beruhen, und zwar werden bei niedriger Temperatur die stärker brechbaren Strahlen vorzugsweise ausgesendet. Bei dieser Temperatur leuchtet der Sauerstoff fast gar nicht.

Es stimmt dies mit der Angabe¹⁾ von Plücker und Hittorf überein, daß man nicht ganz reines Stickgas anzuwenden braucht um ein reines Stickstoffspectrum zu erhalten, und²⁾ daß man in einem mit atmosphärischer Luft gefüllten Spectralrohr das Sauerstoffspectrum nur bei Einschaltung einer Leydener Flasche erhält.

III. Ueber Widerstandsbestimmungen an Thermosäulen; von W. Beetz.

Wenn eine Thermosäule in den Kreis eines elektrischen Stromes eingeschaltet wird, so bietet sie demselben, wie jeder Leiter, einen Widerstand, außerdem aber setzt sie der primären elektromotorischen Kraft eine secundäre entgegen. Sey z. B. die Thermosäule aus Wismuth und Antimon zusammengesetzt, so erregt der Strom nach der bekannten Beobachtung von Peltier³⁾ beim Uebergange vom Wismuth zum Antimon Kälte, bei dem vom Antimon zum Wismuth Wärme. Nach den Untersuchungen von v. Quintus Icilius⁴⁾ und von Frankenheim⁵⁾ stehen die beim Durchgange eines Stromes durch eine Thermosäule erregten Wärme- und Kältemengen unter sonst glei-

1) A. a. O. §. 15.

2) A. a. O. §. 62.

3) *Ann. de chim. et de phys. T. LVI, p. 371.* Vergl. Moser im *Repert. T. I, S. 333* und v. Quintus Icilius in *dieser Ann. Bd. LXXXIX S. 401**.

4) *Diese Ann. Bd. LXXXIX, S. 377**.

5) *Diese Ann. Bd. XCI. S. 161**.

chen Umständen in geradem Verhältniß zur Intensität des Stromes, und da, innerhalb gewisser Gränzen, die elektromotorische Kraft einer Thermosäule der Temperaturdifferenz ihrer Löthstellen gerade proportional ist, so steht auch diese elektromotorische Kraft im geraden Verhältniß zur Stromintensität. Ist also die primäre elektromotorische Kraft im Strome $= E$; der gesammte Leitungswiderstand der Kette, den der Thermosäule ausgenommen, $= R$; der Widerstand der Thermosäule $= x$, und die durch die Strom-einheit in ihr erregte elektromotorische Gegenkraft $= k$, so ist die Intensität, welche der Strom haben würde, wenn sich keine elektromotorische Gegenkraft erzeugte

$$J = \frac{E}{R+x},$$

wenn sie aber erzeugt wird

$$i = \frac{E - ik}{R+x}.$$

Dieser Ausdruck kann aber die Form

$$i = \frac{E}{R+[x+k]}$$

annehmen, d. h. jene, der Stromstärke proportionale Gegenkraft spielt ganz dieselbe Rolle, wie ein, von der Stromintensität unabhängiger Leitungswiderstand. Wenn man daher, um den Widerstand x der Thermosäule nach der Ohm'schen Methode zu bestimmen, die Säule in den Kreis eines elektrischen Stromes eingeschaltet, so wird dieses x immer um eine constante Größe k zu groß gefunden, ohne alle Rücksicht auf i . Es ist klar, daß auch die Richtung, in welcher der Strom die Thermosäule durchfließt, ohne Einfluß auf das Vorzeichen von k ist, da die secundäre elektromotorische Kraft, wie schon Frankenheim¹⁾ bemerkt hat, unter allen Umständen von der primären zu subtrahiren ist.

An der angeführten Thatsache wird Nichts geändert, wenn die Bestimmung von x nach der Kirchhoff'schen Methode mit Anwendung eines Brückendrahtes geschieht,

1) A. a. O. S. 176*.

Ist nämlich E die elektromotorische Kraft des primären Elektromotors, R der Widerstand der unverzweigten Leitung, sind a , b und c die Widerstände der Zweige, welche der Mefsapparat enthält, x ein Widerstand gleich dem der Thermosäule, und sind die Widerstände so gewählt, daß sich $a:b=c:x$ verhält, also im Brückendrahte z die Stromstärke gleich Null ist, so kann man, um die Intensität im Leiter x zu finden, wie Bosscha¹⁾ gezeigt hat, den Leiter z einfach aus der Betrachtung fortlassen. Die Stromstärke in x ist dann

$$J = \frac{E}{R + \frac{(a+c)(b+x)}{a+b+c+x}} \cdot \frac{a+c}{a+b+c+x}$$

$$= \frac{E(a+c)}{R(a+b+c) + b(a+c) + (R+a+c)x}$$

Wird nun für x die an Widerstand gleiche Thermosäule eingeschaltet, so entsteht in derselben eine elektromotorische Gegenkraft; die Intensität in x sinkt von J auf i herab, und die Gegenkraft nimmt für den Gleichgewichtszustand wieder die Gröfse ik an. Jetzt ist daher

$$i = \frac{-ik}{b+x + \frac{R(a+c)}{R+a+c}} + \frac{E}{R + \frac{(a+c)(b+x)}{a+b+c+x}} \cdot \frac{a+c}{a+b+c+x}$$

$$= \frac{E(a+c)}{R(a+b+c) + b(a+c) + (R+a+c)[x+k]}$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von dem für J gefundenen nur dadurch, daß x durch $x+k$ ersetzt ist, also wird auch bei Anwendung der Brückenmethode der Widerstand einer Thermosäule stets um eine von der Stromstärke unabhängige Gröfse zu groß gefunden.

Um dieses Gesetz experimentell zu bestätigen, bediente ich mich zweier Thermosäulen: einer 49 paarigen Wismuth-Antimon-Säule von Sauerwald und der 769 paarigen Neusilber-Eisen-Säule, welche R. Kohlrausch²⁾ construirt und beschrieben hat. Der Leitungswiderstand

1) Diese Ann. Bd. CIV, S. 460*.

2) Diese Ann. Bd. LXXXII, S. 412*.

der Thermosäulen soll im Folgenden wieder mit x bezeichnet werden, dagegen mit x' deren scheinbarer Leitungswiderstand, wie er im geschlossenen Strome durch das Hinzutreten der elektromotorischen Gegenkraft vergrößert auftritt.

Die Säulen waren mit einer dicken Lage von Baumwolle bedeckt und dann in einen Kasten von Weißblech eingeschlossen, aus dem nur die dicken Leitungsdrähte herausragten. Hierdurch waren sie vor störendem Einfluß der Wärmeleitung, Wärmestrahlung und Luftströmung vollkommen geschützt. Um auch von inneren Störungen: von möglicher Ungleichartigkeit der Löthstellen, von Wärmrückständen an einzelnen Stellen unabhängig zu seyn, wurden in den ersten Versuchsreihen die Thermosäulen bald so eingeschaltet, daß der Batteriestrom vom Wismuth zum Antimon oder vom Neusilber zum Eisen (P), bald so, daß er vom Antimon zum Wismuth oder vom Eisen zum Neusilber (N) durch die Säulen ging. Jedesmal aber wurde das Galvanometer so in die Leitung eingefügt, daß der Sinn der Ablenkung unverändert blieb. Die Messungen geschahen mittelst des Siemens'schen Stöpselbrückenapparates. Die Bestimmung von x' bot keine Schwierigkeiten. Wenn man die Größen a und b festgestellt, und c so lange verändert hat, daß bei einem kurzen Anschlage des den Strom schließenden Hebels das Galvanometer einen nur unbedeutenden Ausschlag giebt, also die Gleichgewichtsbedingung $a : b = c : x$ annähernd hergestellt ist, und man schließt dann den Hebel dauernd, so sieht man den Widerstand schnell wachsen. Ist durch Veränderung von c das Gleichgewicht wieder hergestellt, so ist der Werth x gefunden. Um denselben für verschiedene Werthe von i messen zu können, wurde der Batteriestrom durch 1, 2, 3 oder 4 Grove'sche Elemente erregt. Bei der Größe der Widerstände a und b (1000 und 100) und der relativen Kleinheit der Widerstände der Thermosäulen war die in diesen erregte primäre (d. h. dem Quadrate der Stromstärke proportionale) Wärme so gering, daß ihr Einfluß

auf das Leitungsvermögen der die Säulen bildenden Metalle ganz übersehen werden konnte. Das in dem Blechkasten und zwar zwischen die Reihen der Neusilbereisensäule eingeschobene Thermometer zeigte nach Durchführung einer ganzen Versuchsreihe, wie sie in der nächstfolgenden Tabelle dargestellt ist, nie eine Erwärmung, die über $0^{\circ},3$ hinausging. Die Stromstärke i wurde nicht direct gemessen. Vielmehr wurde, nachdem der Gleichgewichtszustand im Galvanometer hergestellt war, der Schliefshebel plötzlich geöffnet. Den Ausschlag, welchen dann der Galvanometerspiegel giebt, ist nun, so lange der Strom überall gleiche Widerstände zu durchlaufen hat, der elektromotorischen Gegenkraft, und daher auch der Intensität i proportional. Er ist im Folgenden direct mit i bezeichnet. Es wurden folgende Zahlen erhalten, wobei A die 49 paarige Wismuthantimonsäule, B die 769 paarige Neusilbereisensäule bezeichnet.

Säule	Elemente	x'			i		
		P	N	Mittel	P	N	Mittel
A	1	1,4580	1,4591	1,4585	96,2	95,1	95,6
	2	1,4582	1,4592	1,4587	191,0	189,1	190,0
	3	1,4572	1,4585	1,4578	285,0	284,3	284,7
	4	1,4580	1,4575	1,4577	380,5	378,0	379,2
	Mittel			1,4581			
B	1	37,924	37,930	37,927	23,0	25,1	24,0
	2	37,924	37,940	37,932	44,4	44,2	44,3
	3	37,930	37,930	37,930	67,5	68,2	67,8
	4	37,930	37,924	37,927	88,1	88,0	88,0
	Mittel			37,929			

Während also die Stromstärken ungefähr vom Einfachen bis auf das Vierfache wuchsen, blieben die Werthe von x' fast ganz unverändert. x' war also $= x + k$, wo k unabhängig von i ist.

Die Bestimmung von x wird dadurch schwieriger, daß auch dem kürzesten Anschlage des Schliefshebels sofort ein, durch die elektromotorische Gegenkraft veranlafster Galvanometerausschlag folgt. Um durch diesen nicht gestört

zu werden, öffnete ich unmittelbar nach Schließung jenes Hebels einen zweiten Hebel, welcher bis dahin die Galvanometerschließung hergestellt hatte. Hierdurch wird erreicht, daß der Strom auf das Galvanometer nur während einer Zeit wirkt, welche sehr kurz ist im Verhältniß zur Schwingungsdauer des Galvanometerspiegels. Dadurch kommt k gar nicht mehr zur Wirkung. Nach jedem Versuche, der das Gleichgewichtsverhältniß noch nicht ergeben hat, muß das Galvanometer wieder geschlossen und so lange gewartet werden, bis der Spiegel vollkommen in seine Ruhelage zurückgekehrt ist. Wiederholte Messungen in dieser Weise angestellt, gaben sehr genau unter einander stimmende Resultate. In der folgenden Tabelle sind solche Messungen von x und unmittelbar darauf angestellte Messungen von x' für dieselben Thermosäulen angegeben. Die Differenz $x' - x$ ist dann der Werth von k für die gebrauchte Einheit. Die Messungen wurden alle im ungeheizten Zimmer angestellt, so daß die Temperatur im Blechkasten nur zwischen 10° und 15° schwankte. Für je zwei zusammengehörige Bestimmungen von x und x' betrug die Temperaturdifferenz selten mehr als $0^{\circ},1$, so daß der wahre Leitungswiderstand der Säulen dadurch nicht merklich verändert wurde. Die benutzten Thermosäulen waren:

- 1) Säule A, 49paarige Wismuthantimonsäule;
- 2) B, 769 paarige Neusilbereisensäule; ihr Widerstand war seit Anstellung der früheren Versuchsreihen durch Ausbesserung einer Reihe von Löthstellen ein wenig verändert;
- 3) α , 420paarige und
- 4) β , 349 paarige Neusilbereisensäule, die beiden Theile, in welche B zerlegt werden kann;
- 5) C, 15 paarige Wismuthantimonsäule von Stöhrer.

Mittel
95,6
190,0
284,7
379,2

24,0
44,3
67,8
88,0

fachen
von x'
unab-

er, daß
ort ein,
er Gal-
gestört

Säule	x	x'	k	k Mittel
A	1,361	1,435	0,074	
	1,413	1,485	0,075	
	1,402	1,477	0,075	
	1,373	1,447	0,074	
	1,370	1,442	0,072	
				0,074
B	36,757	36,888	0,131	
	36,752	36,879	0,127	
	36,753	36,879	0,126	
	36,682	36,811	0,129	
	36,665	36,798	0,133	
				0,129
α	19,624	19,696	0,072	
	19,778	19,845	0,067	
	19,659	19,727	0,068	
	19,664	19,729	0,065	
				0,068
β	17,030	17,088	0,058	
	16,992	17,052	0,060	
	17,057	17,114	0,057	
	17,024	17,079	0,055	
				0,057
C	0,7245	0,7280	0,0035	
	0,7250	0,7280	0,0030	
	0,7285	0,7319	0,0034	
				0,0033

Es hätte nahe gelegen, die Bestimmung von x auf anderem Wege vorzunehmen, so nämlich wie man den wesentlichen Widerstand einer Kette zu bestimmen pflegt, und wie z. B. Buñsen ¹⁾ den Widerstand seiner Kupferkieskette gemessen hat, indem die Säule selbst als Elektromotor benutzt wird. Hierzu hätte aber den beiden Seiten der Thermosäulen eine ganz bestimmte Temperaturdifferenz gegeben werden müssen, wozu keine derselben vorgerichtet war. Außerdem wird durch die Erwärmung

1) Diese Ann. Bd. CXXIII, S. 505*.

der einen und die Abkühlung der anderen Seite der specifische Widerstand der Metalle sehr erheblich verändert, wenn nicht die Erwärmung eben so weit über, wie die Abkühlung unter die mittlere Temperatur getrieben wird. Diefs ist aber bei der Anwendung constanter Temperaturen, etwa durch siedendes Wasser und schmelzendes Eis, keineswegs der Fall. Wird dagegen ein Strom durch eine Thermosäule geleitet, so müssen die Metalle trotz der Erwärmung der einen und der anderen Seite ihre mittlere Leitungsfähigkeit behalten, sobald nur innerhalb der beiden Temperaturgränzen die Veränderung des Leitungswiderstandes mit der Temperatur als gleichförmig betrachtet werden darf.

Auf die vorstehenden Betrachtungen wurde ich dadurch geführt, dafs R. Kohlrausch¹⁾ den Widerstand seiner Neusilbereisenkette gemessen und bei seinen Untersuchungen über die Spannungselektricität in der Thermosäule in Rechnung gezogen hatte. Da der Widerstand nach der Ohm'schen Methode, also bei dauernd geschlossenem Strom gemessen war, so mußte er nothwendig zu groß gefunden seyn, und ich wünschte mir ein Urtheil darüber zu verschaffen, von welchem Belang diese Differenz für die Resultate der Rechnung seyn könnten. Da Kohlrausch bemerkte, dafs nach Oeffnung des hydroelektrischen Stromes die Thermosäule einen Ausschlag an einem zweiten Galvanometer gab, so wiederholte er die Bestimmung des Widerstandes, während die Säule in entgegengesetztem Sinne eingeschaltet war. Die Resultate beider Messungen differirten um nicht mehr, als um die ohnediefs zu erwartenden Beobachtungsfehler. Kohlrausch ist hierbei offenbar von der Ansicht ausgegangen, dafs seine Säule durch äufsere Einflüsse eine verschiedene Erwärmung beider Pole erfahren habe. Die durch eine solche Erwärmung hervorgerufene elektromotorische Kraft würde sich in der That in der einen Stellung der Säule zur primären Kraft addirt, in der anderen von ihr subtrahirt haben. Da aber der

1) Diese Ann. Bd. LXXXII. S. 417*.

Ausschlag am Galvanometer die nothwendige Folge der durch den Strom selbst erzeugten Gegenkraft war (auf welche man zu jener Zeit noch wenig Aufmerksamkeit gewandt hatte), so half das Umkehren der Säule gar nichts, beide Resultate mußten übereinstimmen, aber beide waren zu hoch. Der Widerstand wurde gleich dem von 611 Zoll Rheochorddraht bestimmt. Da sich das hierbei gebrauchte Rheochord noch in unverändertem Zustande befindet, so verglich ich seine Widerstandseinheit mit der Quecksilber-einheit. Im Durchschnitt aus vier Messungen bei 18° wurde gefunden:

100 Zoll Neusilberdraht = 6,10 Quecksilbereinheiten.

Hiernach würde der Widerstand x' der Thermosäule damals = 37,217 gewesen seyn. Wird nun z. B. angenommen, daß dieser Werth um die bei meinen Messungen als Mittel gefundene GröÙe $k = 0,129$ zu groß gewesen sey, so würde das wahre $x = 37,088$ oder 608 Zoll Neusilberdraht gewesen seyn. Da nun außerdem der Werth x in der Form $u = \frac{x\lambda}{x + \lambda}$ in die Rechnung tritt, wo der Werth von λ immer ziemlich groß gegen den von x ist, so ist der Einfluß der Abweichung in der Bestimmung von x sehr klein. Er macht sich erst in der dritten Decimale der für u berechneten Zahlen geltend, während die beobachteten Werthe von u nur bis zur zweiten Decimale angegeben sind. Jene Versuche behalten deshalb ihre volle Beweiskraft für das Gesetz der elektrischen Spannung in Thermosäulen.

Erlangen, im October 1866.

IV. Die Contrastfarben im Nachbilde; von Dr. Fr. Burckhardt.

(Aus den Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel;
vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Wenn auf die Netzhaut Lichtstrahlen einer bestimmten Art, z. B. rothe, einige Zeit einwirken, so wird sie für diese Farbe mehr oder weniger unempfindlich in Folge der Ermüdung durch den Lichtreiz: fällt nachher anderes, z. B. weisses Licht in das Auge, so empfindet die Netzhaut nur diejenigen Lichtstrahlen, durch welche sie vorher nicht gereizt worden ist. Die gemeinsame Einwirkung sämmtlicher nicht rothen Strahlen des weissen Lichtes bringt die Empfindung von Grün hervor. Wird nur eine grössere oder kleinere Fläche der Netzhaut von dem farbigen Lichte gereizt, so ermüdet nur diese Fläche, während die übrige Fläche der Netzhaut ihre volle Empfänglichkeit für den betreffenden Lichtreiz behält. Wird nach der Einwirkung des Reizes das Auge nach einer weissen Fläche gerichtet oder auch geschlossen und vor allem einfallenden Lichte geschützt, so sieht die betreffende Fläche der Retina dieselbe Figur in complementärer Färbung. Dieses Bild heisst das *Nachbild*.

Richtet sich das Auge, in welchem ein Theil der Netzhaut von rothem Lichte gereizt worden, nach einer violetten Fläche, so erscheint ein blaues Nachbild auf violettem Grunde: weil die gereizte Netzhautfläche für die rothen Strahlen unempfindlich geworden, so empfindet sie nur noch die blauen des violetten Grundes; der übrige Theil der Netzhaut aber, welcher vorher nicht durch rothes Licht gereizt worden, hat seine volle Empfänglichkeit für die violetten Strahlen behalten; daher befindet sich das blaue Nachbild auf violettem Grunde.

Es leuchtet hiernach ein, daß die vorhergehende Reizung der Netzhaut durch eine Farbe auf die nachfolgende Em-

pfänglichkeit für die Reizung durch eine andere Farbe von Einfluß seyn muß, und da gerade die Empfänglichkeit für die beiden Reizen gemeinsamen Componenten vermindert wird, so muß der Unterschied zwischen beiden Farben größer werden. Alle Erscheinungen des *nachfolgenden Contrastes* lassen sich wohl auf dieses Princip zurückführen.

Wenn nun aber zwei neben einander liegende Flächen der Netzhaut von verschiedenem Lichte gereizt werden bei vollkommen stille stehendem Augapfel, so üben die beiden Farben auf einander eine Einwirkung aus, welche der oben beschriebenen der Richtung nach, wenigstens in weitaus den meisten Fällen, entsprechend, dem Grade nach aber von ihr verschieden ist. Ob dieser Erscheinung eine Veränderung der Empfänglichkeit jeder Netzhautstelle durch den Reiz, welcher auf die benachbarte Stelle einwirkt, zu Grunde liege, wie alle früheren Forscher angenommen haben, oder ob die veränderte Wahrnehmung die Folge einer unrichtigen Beurtheilung der beiden Farben sey, wie in neuester Zeit Helmholtz mit aller ihm eigenen Klarheit wahrscheinlich zu machen gesucht hat, ist zur Stunde noch eine offene Frage, welche dazu auffordert, diese Erscheinung sorgfältig und allseitig zu beobachten. Die Einwirkung einer Farbenfläche auf die benachbarte bei vollkommen ruhendem Auge bezeichnet man mit dem Namen *gleichzeitiger Contrast*.

Alle folgenden Versuche gehören dieser Categorie an.

Ich beschränke mich vor der Hand auf die Aufzählung der zum größeren Theil neuen Versuche. Sie beziehen sich alle auf den *gleichzeitigen Contrast im Nachbilde*, d. h. es wird untersucht, nicht welcher Contrast im direct gesehenen Bilde auftritt, sondern welche Einwirkung sich im Nachbilde geltend mache.

Die Beobachtungen mit Hülfe des Nachbildes haben vor directen Beobachtungen den gemeinsamen Vorzug, daß sich ein scharfes, gegen die Umgebung deutlich abgegränztes Nachbild nur dann vollkommen entwickelt, wenn sich wäh-

rend der Fixirung der Farbenfläche das Auge vollkommen ruhig verhalten hat. Jede Beobachtung, bei welcher das Nachbild nicht scharf begränzt ist, muß verworfen werden. Nun steht aber diesem Vorzug ein wesentlicher Nachtheil entgegen, welcher in der Ermüdung des Auges nach wiederholten Versuchen besteht. Diesem wird dadurch am einfachsten begegnet, daß man die Beobachtungen der Zeit nach nicht zu sehr häuft, sondern möglichst vertheilt.

Es sind mir aus diesem Gebiete nur zwei beiläufig angeführte Beobachtungen bekannt, welche, so viel ich weiß, bis jetzt noch nicht weiter verfolgt worden sind.

Die erste rührt von Fechner her:

Schaut man einen subjectiven und objectiven farbigen Schatten, welche sich neben einander auf einer weißen Tafel befinden und zum Gleichgewicht gebracht sind, anhaltend an, bis sie dem Auge gewissermaassen mit einem Schleier überzogen erscheinen, und verrückt man dann das Auge, so daß es auf die gemeinschaftliche Umgebung fällt, so giebt jeder Schatten ein Nachbild von der reciproken Farbe. Das Farbenglas muß nicht zu dunkel seyn, damit der Versuch gelinge. Hat man die complementären Schatten durch zwei complementär gefärbte Gläser erzeugt, so kann man dasselbe Phänomen damit erhalten. Der hier angeführte Versuch ist in sofern interessant, als er zeigt, daß diese subjective Farbe nicht minder als die objective fähig ist, ein complementäres Nachbild zu geben.

Da in diesem Versuche die Farben nicht sehr intensiv seyn können, so bedarf es wohl schon besonders empfindlicher Augen, um überhaupt ein deutliches Nachbild zu erhalten. Die Methode möchte sich daher wohl nicht besonders eignen, um Aufschlüsse über die Farbenbeziehungen im Nachbilde zu erhalten.

Eine zweite Beobachtung finde ich bei Helmholtz:

Hat man ein weißes Papierschnitzelchen auf rothem Grund fixirt, und wirft dann das Nachbild auf Weiß, so ist das Nachbild des rothen Grundes blaugrün, das des

kleinen weissen Feldes roth, durch Contrast zu jenem Grün.

Diese Beobachtung enthält den einfachsten Fall der im Folgenden vorkommenden Beobachtungen und kann somit als Ausgangspunkt angesehen werden. Ich werde mich der nun gewöhnlichen Bezeichnungsweise möglichst anschliessen, ohne dass in dieser eine theoretische Ansicht soll eingeschlossen seyn, da ich nicht für zweckmässig halte, wenn jeder Beobachter für dieselben Dinge seine eigenen Bezeichnungsweisen einführt, selbst wenn ihm diese oder jene passender erscheinen sollte. Nur eine kleine Abweichung sey gestattet.

Die Farbe, deren Einwirkung auf eine benachbarte Stelle des Gesichtsfeldes untersucht wird, heisse die *inducirende*; die Farbe, welche durch deren Einwirkung hervorgebracht wird, heisse die *inducirte*. Die Fläche, deren Farbenveränderung untersucht wird, die (*erst*) *reagirende*; die Farbe, welche die reagirende durch die Einwirkung der inducirenden annimmt, heisse die *erst resultirende*, die Fläche, auf welche das Nachbild geworfen wird, heisse der *Grund* (*zweit reagirende*), die Farbe, welche das Nachbild durch Projection auf den Grund annimmt, die *zweit resultirende*. Ist über den Grund nichts Besonderes bemerkt, so ist er farblos.

Als inducirende Fläche dient mir zunächst ein farbiges Quadrat von etwa 3 Zoll Seite; auf der Mitte bringe ich ein kleines weisses Quadrat an, von 0,5 Zoll Seite. Behufs genauer Fixirung ist die Mitte mit einem Nadelstiche versehen. Dieser wird einige Secunden, je nach der inducirenden Fläche bald länger, bald weniger lang, genau fixirt, dann wird zwischen Quadrat und Auge eine weisse Fläche eingeschoben. Bei dieser Anordnung ist die Contrastfarbe im direct gesehenen Bilde in allen Fällen nur unbedeutend, in den meisten kaum wahrnehmbar, im Nachbilde aber tritt dieselbe sehr schön und deutlich auf, was auch für eine inducirende Fläche mag gewählt worden seyn, und zwar ist die im Nachbilde resultirende Farbe des

reagirenden Feldes immer gleich der Farbe der ursprünglich inducirenden Fläche.

Wählt man z. B. ein gelbes Quadrat, so besteht das Nachbild aus einem blauen, welches ein kleines gelbes Quadrat einschließt. Die Farben des Nachbildes schwächen sich nach und nach. Es ist mir bei mehreren Versuchen aufgefallen, dafs das kleine Quadrat seine resultirende Farbe noch zeigte, nachdem die Farbe des größern Quadrats schon erloschen schien.

Dasselbe Resultat erhält man, wenn das kleinere Quadrat grau oder schwarz ist, nur mit dem Unterschiede, dafs das Nachbild des weissen Quadrates dunkel auf hellem Grunde, das des schwarzen aber hell auf dunkelm Grunde erscheint.

Man weifs, dafs der Contrast auf einer weissen oder schwarzen Fläche aufhört oder wenigstens in allen Fällen namhaft geschwächt wird, wenn die inducirende und die reagirende Fläche deutlich, etwa durch einen dunkeln oder hellen Strich, von einander getrennt sind. Aber selbst noch unter diesen Umständen zeigt sie sich im Nachbilde, allerdings ebenfalls geschwächt.

Ebenso wird die Contrasterscheinung im directen Bilde aufgehoben oder bedeutend vermindert, wenn die inducirende Fläche die reagirende nicht vollkommen umgiebt. Im Nachbilde aber erscheint der Contrast noch deutlich, wenn man z. B. einen grauen Streifen zwischen zwei grüne legt und fixirt. Das Nachbild besteht aus drei Streifen, welche roth, grün, roth gefärbt sind.

Endlich tritt der Contrast vollkommen zurück, wenn das Auge inducirende und reagirende Fläche deutlich körperlich unterscheidet, also namentlich in verschiedene Entfernungen verlegt. Wird ein grauer Würfel auf eine farbige Fläche gestellt, so wird er keine Contrastfarbe zeigen. Um ihn im Nachbilde zu beobachten, stelle ich den Würfel auf eine Ecke, damit er sich durch die verschiedene Schattirung recht deutlich vom Grunde abhebe. Das Nach-

bild des Würfels ist deutlich mit der inducirenden Farbe gefärbt.

Zwei inducirende Farben bringen auf dasselbe reagirende Weiß, Grau oder Schwarz verschiedene Wirkung hervor, je nach der Anordnung der betreffenden Flächen.

Legt man zwei Farbenquadrate dicht neben einander und quer über die Trennungslinie einen weißen Streifen, z. B. doppelt so lang als breit, und fixirt den Mittelpunkt desselben genau, so erscheint in der Regel der weiße Streifen weiß und die inducirte Farbe wird nicht wahrgenommen; ist selbst im Anfang eine leichte Färbung zu erkennen, so schwindet sie gewöhnlich mit dauernder Fixation; im Nachbilde aber erscheint der Streifen nach den beiden Seiten hin deutlich in zwei verschiedenen Farben, nämlich den beiden inducirenden, am deutlichsten dann, wenn man den Streifen nach der Trennungslinie der inducirenden Flächen durch einen dünnen Strich in zwei gleiche Flächen getheilt hat.

Wählt man z. B. als inducirende Farben Orange und Grün, so erscheint das Nachbild in folgender Anordnung: Neben einander sind ein blaues und ein rothes Quadrat, nach der Seite des blauen ist der Streifen gelb, nach der Seite des rothen aber grün gefärbt. Sollte beim directen Versuch schon eine Spur von Contrast wahrnehmbar gewesen seyn, so ist er ungleich kräftiger, zwingender im Nachbilde.

Haben wir in diesem Versuche die Contrastwirkung auf die beiden Theile des Streifens vertheilt, so können wir auch durch eine andere Anordnung die beiden Wirkungen vereinigen, so daß die resultirende Farbe die Folge zweier Inductionen ist.

Man legt dicht neben einander drei Streifen in folgender Ordnung:

Blau, Grau, Roth;

im directen Versuche wird man hierbei kaum eine Induction auf Grau wahrnehmen, im Nachbilde aber färbt sich

der mittlere Streifen violett, die beiden äußeren sind natürlich gelb und grün.

Ist in diesem Versuche der graue Streifen nur je auf einer Seite von der inducirenden Farbe berührt, so wird das reagirende Feld im Folgenden je auf zwei Seiten vom inducirenden berührt und die Wirkung verstärkt.

Ein Quadrat sey durch die Diagonalen in vier rechtwinklige Dreiecke getheilt, auf die Mitte legt man ein kleineres ungetheiltes Quadrat, so besteht die ganze Fläche aus einem kleinen Quadrate und vier dasselbe einschließenden Trapezen. Sind nun je zwei einander gegenüber stehende Trapeze von Einer Farbe, die beiden andern aber von einer andern, und das mittlere kleine Quadrat z. B. grau, so wirken zwei Inductionen ein; im directen Versuche wird kaum ein Beobachter eine Contrastfarbe erkennen, im Nachbilde aber tritt sie auf und zwar *gleichmäßig über die ganze reagirende Fläche*. Sie besteht jedesmal aus den beiden Componenten, welche im zweitvorhergehenden Versuche getrennt erhalten worden sind.

Die beiden inducirenden Farben seyen roth und blau, das kleine Quadrat grau; das Nachbild besteht aus zwei grünen und zwei gelben Trapezen, welche ein violettes Quadrat einschließen. Jedes Trapezpaar für sich allein würde eine verschiedene Farbe inducirt haben, das erste roth, das zweite blau, wie der Versuch ebenfalls herausstellt; beide combiniren sich zu violett. Oder:

Directes Bild.	Nachbild
Gelb.	Blauroth.
Roth, Grau, Roth,	Grün, Orange, Grün.
Gelb.	Blauroth.
Das inducirende Gelb inducirt	Blauroth,
Das inducirende Roth inducirt	Grün,
Summe der Inductionen	Blau.
Nachbild	Orange.

Sind die Trapeze blau und gelb, so erscheint mir die Resultante grau; die Mischung der beiden Farben mittelst der Farbenscheibe geben ein schmutziges von Grau nicht

weit entferntes Gelb. Ein gleiches Resultat erhält man, wenn Roth und Grün die inducirenden Farben sind.

In diesen Versuchen ist die Contrastwirkung deutlich, doch nur bei kleinem reagirendem Felde; ist das Feld größer, so wird sie zweifelhafter. Ich habe versucht, auch bei dieser Lage der inducirenden Farben durch Theilung des reagirenden Feldes die inducirte Farbe zu theilen. Das graue Quadrat wurde nämlich mit seinen beiden Diagonalen durchschnitten, und also in vier gleichschenklige rechtwinklige Dreiecke zerlegt, von denen jedes einer inducirenden Fläche anlag, von der anderen reagirenden Fläche aber getrennt war. Trotz dieser Theilung erscheint das ganze reagirende Feld im Nachbilde als ein Quadrat von derselben Farbe, wie wenn keine Theilung vorgenommen worden wäre, nur ist es durch zwei weiße Diagonalen in vier Dreiecke zerlegt.

Um die Theilung des reagirenden Feldes noch auffallender zu machen, wurden zwei einander gegenüberstehende Dreiecke schwarz überzogen, während die beiden andern grau blieben. Richte ich nun das innere Quadrat so, daß die beiden dunklen Dreiecke an die beiden hellern, z. B. rothen Trapeze stoßen, so erscheinen im Nachbilde nur die beiden den hellern Dreiecken entsprechenden dunklen deutlich gefärbt, die den dunklen entsprechenden hellen Dreiecke aber erscheinen ganz oder nahe ungefärbt. Richte ich aber das innere Quadrat so, daß die beiden dunklen Dreiecke an die beiden dunklern, z. B. blauen, Trapeze stoßen, so erscheinen mir auch die beiden hellern Dreiecke des Nachbildes gefärbt, immer in der aus beiden Inductionen zusammengesetzten Resultirenden.

Ich kann und will indessen den beiden letzten Beobachtungen noch keinen hohen Grad von Sicherheit zuschreiben.

Wenden wir uns nun zu den Erscheinungen, welche sich zeigen, wenn nicht ein farbloses, weißes, graues oder schwarzes reagirendes Feld, sondern ein gefärbtes angewendet wird.

In einem farbigen Quadrate befindet sich ein kleines anders gefärbtes, und wird in gleicher Weise, wie oben das weisse, fixirt und dann in Bezug auf das Nachbild untersucht. Man kann nun allgemein aufstellen, dass das Nachbild besteht aus dem zum inducirenden Felde complementar gefärbten grössern Quadrate und einem kleinern Quadrate, dessen Farbe resultirt aus der Mischung der zu reagirenden complementaren und der inducirenden Farbe.

Ist z. B. die inducirende Farbe roth, die reagirende aber rothgelb, so besteht das Nachbild aus einem grünen grossen und einem violetten kleinen Quadrate. Das Nachbild von roth ist grün, das von rothgelb aber blau, die inducirte Farbe roth und also die resultirende violett. Ich habe bei keiner Farbenzusammenstellung eine Ausnahme gefunden. Auch bei dieser Anordnung habe ich auf dem reagirenden Felde im directen Versuche keine bedeutende Contrasterscheinung wahrnehmen können.

Wenn man alle die Anordnungen wiederholt, welche geeignet sind, im directen Versuche die Contrastwirkung aufzuheben oder zu schwächen, so beobachtet man immer noch im Nachbilde deutliche Contrastwirkungen. Ich zähle diese Versuche nicht mehr auf.

Ganz entsprechend verhält sich das Resultat, wenn über die Trennungslinie zweier Farbenquadrate ein Querstreifen einer anderen Farbe gelegt wird. Ich führe als Beispiel folgende Zusammenstellung an:

Die beiden inducirenden Flächen seyen blau und roth-orange, der Querstreifen gelb; das Nachbild erscheint gelb und blau mit blau und violettem Querstreifen. Das Nachbild der inducirenden Flächen bedarf keiner Erklärung; das Nachbild des reagirenden Streifens ist blau (vielleicht etwas violett); auf der einen Seite wird blau, auf der andern roth inducirt, daher sind seine beiden Theile blau und violett. Ein feiner Strich längs der Trennungslinie der beiden inducirenden Flächen theilt im Nachbilde die beiden Theile des Streifens deutlich ab.

Während verschiedene Beobachter schon im directen

Versuche eine deutliche Contrastwirkung wahrnehmen, habe ich immer oder beinahe immer bei sorgfältig angestelltem Versuche den Querstreifen einfarbig gesehen; jedenfalls schien sich die Contrastwirkung mit der Dauer scharfer Fixation auch dann zu mindern, wenn anfangs eine solche eintrat. *Unverkennbar ist aber die Contrastwirkung im Nachbilde bedeutend stärker als im directen Versuche.*

Ich will nun einen Versuche beschreiben, welcher mir schlagender noch als die bisherigen das letztgenannte Factum beweist.

Ich bemalte eine Fläche intensiv carminroth und trug außerdem auf einem weissen Papier verschiedene Töne derselben Farbe auf von dem schwächsten, kaum wahrnehmbaren, bis zur Tiefe der farbigen Fläche selbst; aus jedem schnitt ich ein kleines Quadrat und ging bei dieser Anordnung von folgenden Annahmen aus:

Ein hellrothes Quadrat giebt, wenn es für sich allein auf weissem Grunde betrachtet wird, ein grünes Nachbild, mit einer leicht rothen Contrastfarbe auf der nächsten Umgebung; eine dunkelrothe Fläche inducirt auf irgend einer, sie unterbrechenden reagirenden Fläche eine rothe Färbung; ist nun die unterbrechende Fläche selbst roth gefärbt, so mischt sich die grüne Farbe des Nachbildes mit der rothen inducirten und es resultirt grau, vorausgesetzt, daß die relativen Intensitäten die richtigen sind. Es ist wahrscheinlich, daß der Farbenton der reagirenden Fläche nicht gerade leicht wird zu treffen seyn.

Nun legte ich ein mattröthes Quadrat auf die inducirende Fläche. Das Nachbild erschien nicht viel anders, als wenn ein weisses oder ein hellgraues Quadrat angewandt worden wäre. Darauf nahm ich immer intensiver gefärbte kleine Quadrate; allein ich konnte keine Nüance finden; welche nicht immer noch etwas Gelb im Nachbilde gezeigt hätte. Eine genauere Vergleichung der verschiedenen Farbentöne führte mich auf den Grund des Mißlingens, sowie auf ein Mittel zur Abhülfe.

Leichte und intensive Töne des Carmins sind nicht bloß

dem Grade nach, d. h. in dem Verhältniß von Roth zu Weiß verschieden, sondern auch in Bezug auf das Verhältniß von Blau und Roth, oder Blau, Gelb und Roth, so zwar, daß in leichtern Tönen das Blau, in stärkern Gelb und Roth vorherrschen. Man kann sich davon mittelst einer rotirenden Scheibe überzeugen. Schwächt man das Roth einer Carminfläche mit Weiß ab, so erhält man immer gelblichere Nüancen, als diejenigen sind, welche man durch Auftragen des verdünnten Carmins erzeugt. Will man diese mit der rotirenden Scheibe erhalten, so muß Blau beigemischt werden. Will man aber die Farbetöne der rotirenden weiß und rothen Scheibe mit dem Pinsel erhalten, so muß gelb beigemischt werden.

Ich bereitete also auch eine Stufenfolge von solchen Nüancen und begann den Versuch von Neuem. Ein reagirendes Quadrat von ziemlich intensiver Färbung gab nun ein vollständiges Grau. Um die Farbe des reagirenden Feldes noch etwas genauer anzugeben, will ich anführen, daß auf einen Sector von 290° Seite ein Sector von 70° Weiß genau diese Farbe hervorbringt.

Während im directen Versuche nur eine Contrastwirkung von Hell und Dunkel, aber keine Spur von Farbencontrast wahrnehmbar ist, ist im Nachbilde die inducirte Farbe stark genug, um ein intensives Grün, welches die reagirende Farbe für sich allein als Nachbild zeigt, vollständig aufzuheben.

Beiläufig sey bemerkt, daß der qualitative Unterschied zwischen hellen und dunkeln Carmintönen namentlich solchen Tönen auffallend erscheint, welche nur eine beschränkte Empfindung für die rothen Strahlen haben. Ich bin auf diesen Unterschied vor Jahren zuerst durch einen Farbenverständigen Daltonisten aufmerksam gemacht und durch meine jetzigen Versuche an jene Beobachtung erinnert worden. Derselbe erklärte mir nämlich, daß die blassen Carmintöne an der ablaufenden Fläche einer Farbenscheibe ihm in ähnlicher Weise verschieden vorkommen

von der intensiven Farbe der Mitte, als wenn neben einander blau und gelb lägen.

Vier Quadrate, von welchen zwei gleich gefärbt, zwei aber verschieden gefärbt sind, werden folgendermaßen nebeneinander gelegt:

Grün,	Gelb,
Gelb,	Orange,

und zwar so, daß sich die Quadrate möglichst vollständig berühren; auf jedes der beiden gelben Quadrate wirken vollständig die gleichen Inductionen ein; es ist daher weder im directen Versuche noch im Nachbilde von einer verschiedenen Färbung der gelben Quadrate etwas wahrnehmbar; die beiden gelben Quadrate sind blau. Wenn man aber die obern und untern Quadrate durch einen schwarzen oder weissen Streifen trennt, so sind die Inductionen auf die gelben Flächen verschieden. Ist nun auch im directen Versuche nicht viel von einer Modification der Farbe zu erkennen, so erscheint sie doch deutlich im Nachbilde; die Wirkung des grünen Quadrates auf das darunter liegende gelbe wird geschwächt und ebenso die des orangenen Quadrates auf das darüber liegende gelbe, während die Wirkung je der daneben liegenden ungeschwächt bleibt; das neben Orange liegende Gelb giebt ein violettes, das andere ein blaues Nachbild.

Es ist bekannt, daß die Erregungen der einen Netzhaut in vielen Fällen für die der andern Netzhaut eintreten können und gleiche Empfindungen und Wahrnehmungen veranlassen, als ob beide Erregungen und Wahrnehmungen veranlassen, als ob beide Erregungen auf eine und dieselbe Netzhaut eingewirkt hätten. Ob nun die inducierende Farbe im einen Auge eine Wirkung auf die reagierende im andern hervorbringe, habe ich mit Hülfe des Stereoskops untersucht.

Ich reihe an einander

für das linke Auge:

für das rechte Auge:

Gelb Weiss, Weiss Gelb; Weiss Blau, Orange Weiss,
trenne die beiden weissen Streifen des linken Auges und

Blau und Orange des rechten Auges durch einen schwarzen Strich und bezeichne die Mitte desselben deutlich. Die beiden mittleren schwarzen Striche sind in einer solchen Entfernung, daß sie sich in einem gewöhnlichen Stereoskope beim ersten Blicke decken. Damit die Deckung des ganzen Bildes eine möglichst sichere und dauernde sey, sind je die vier Streifen für jedes Auge mit einem schwarzen Rande umgeben. Nun combinire ich die beiden Bilder und erhalte neben einander

Gelb Blau, Orange Gelb,

ohne namhafte Contrastwirkung; Blau und Orange sind deutlich abgetrennt. Ich bemerke, daß das Fixiren nicht in jedem Versuche gelingt, so daß der Versuch wiederholt werden muß. Der Versuch kann als gelungen angesehen werden, wenn das Nachbild recht scharf ist, die farbigen Flächen getrennt und umgeben sind von einem scharfen weißen Striche. Ebenso muß ich anführen, daß im directen Versuche keine gleichmäßig gefärbte Fläche entsteht wegen des andauernden, nicht zu vermeidenden Wettstreites beider Augen. Trotz dieses Wettstreits bleibt beim gelungenen Versuche die Wirkung nicht aus. Man erhält neben einander

Blau Gelb, Blaugrün Violett.

In diesem Versuche sind die beiden inducirenden Flächen im einen Auge, die beiden reagirenden im andern; durch Verschränkung kann man je eine inducirende und je eine reagirende in ein Auge bringen, doch so, daß der inducirenden Farbe des rechten Auges die reagirende des linken und umgekehrt entspricht. Die Farben werden folgendermaßen angeordnet:

für das linke Auge:

für das rechte Auge:

Gelb Weiß, Orange Weiß, Weiß Blau, Weiß Gelb, wobei wiederum die Mitten durch einen schwarzen Strich getrennt und die Felder von einem schwarzen Striche umgeben sind. Auch hier ist die Wirkung dieselbe, wie wenn die Farben zugleich auf verschiedene Stellen Eines Auges gewirkt hätten.

Störend ist bei diesen Versuchen der Wettstreit beider Sehfelder; etwas vermeiden kann man ihn, wenn man statt Weiß Grau anwendet; allein aufgehoben wird er nicht. Indessen bietet auch noch diese Störung einiges Interesse, indem bisweilen eine Farbe nur die kürzeste Zeit wahrgenommen wird und dennoch ein Nachbild hervorruft. Alle Nachbilder in diesen Versuchen sind deshalb relativ schwach, weil sich jeder Farbeindruck eines Auges mit dem Grau oder Weiß des andern vermischt. Auch sind die inducirten Farben nur der Art und nicht der Stärke nach den in andern Versuchen erhaltenen entsprechend.

Haben wir bisher die Wirkung je einer inducirenden Farbe auf eine reagirende untersucht, so haben wir nun die Wirkung zweier inducirenden Farben auf eine reagirende zu untersuchen. Als zweckmäßigste Anordnung empfiehlt sich das in vier Trapeze und ein kleines Quadrat eingetheilte Quadrat. Wenn bei den obigen Versuchen ein graues Quadrat als reagirendes Feld angewandt wurde, so war das Nachbild desselben auch grau und wurde durch die Induction zweier Farben so influencirt, daß es in der Mischfarbe der beiden inducirenden erschien. Ist aber das reagirende Feld selbst farbig, so vereinigt sich die Mischung der beiden inducirten Farben mit dem Nachbilde der reagirenden. Je nach der Intensität der beiden inducirten Farben und des Nachbildes wird sich nun die Resultante anders gestalten.

Ich beginne mit einem einfachen Falle.

Sind die beiden inducirenden Farben Gelb und Blau die reagirende aber Roth, so heben sich die beiden Inductionen auf, und das Nachbild von Roth, also Grün, kommt allein zur Geltung. Der Erfolg bleibt sich für jedes reagirende Feld gleich.

Ebenso, wenn die beiden inducirenden Farben Grün und Roth sind, heben sich die beiden Inductionen auf und das Nachbild behält dieselbe Farbe, als ob keine Induction stattgefunden hätte. Durch das vollkommene Gleichbleiben der Nachbildsfarbe mit oder ohne Induction wurde ich auf

die Vermuthung geführt, daß die beiden inducirenden Farben sehr nahe complementar seyn müßten; diese Vermuthung wurde durch einen Versuch mit drehenden Scheiben durchaus bestätigt, indem durch Mischung von 120° Grün und 240° Roth ein sehr reines Grau entstand.

Wählt man aber als inducirende Farben irgend zwei andere, welche nicht complementar sind, so ist die Resultante immer die Summe der drei Farben, nämlich des Nachbildes und der beiden inducirten Farben. Je nachdem sich die Intensitäten des Nachbildes und der inducirten Farben verhalten, erhält man eine Mischung, in welcher diese oder jene vorherrschen. Den Einfluß der einzelnen Componenten kann man nur dadurch deutlich erkennen, daß man in nicht zu fernen Zeiträumen die Versuche durch Weglassen und Hinzufügen der einzelnen Farbenfelder modificirt.

Es seyen die

	erste inducirende Farbe	= Dunkelroth,
	zweite inducirende Farbe	= Hellgelb,
	die reagirende Farbe	= Rosa,
so ist	das Nachbild (ohne Induction)	= Gelbgrün,
	die Summe der Inductionen	= Gelbroth,
	die Resultante	<u> </u> Gelb,

natürlich eingeschlossen von Grün und Violett.

Oder:

	erste inducirende Farbe	= Dunkelblau,
	zweite inducirende Farbe	= Rosa,
	die reagirende	= Grün,
so ist	das Nachbild (ohne Induction)	= Roth,
	die Summe der Inductionen	= Blauviolett,
	die Resultante	<u> </u> = Purpur,

eingeschlossen von Gelb und Grün.

Es bleibt uns fernerhin zu untersuchen, wie sich die Resultanten herausstellen, wenn man das Nachbild nicht auf eine farblose, sondern wieder auf eine gefärbte Fläche projicirt. Eine gefärbte Fläche reflectirt immer vorherrschend Farben einer bestimmten Art, daneben aber in geringerem Grade auch die übrigen Farben und Weiß; es

ist dieß bei den resultirenden Farben wohl zu beachten, indem man sich sonst über manche Erscheinungen nicht Rechenschaft geben könnte.

Wenn man negative Nachbilder von farbigen Objecten auf farbigem Grund betrachtet, so schwinden aus dem farbigen Grunde immer hauptsächlich die Bestandtheile, welche in der primär angeschauten Farbe überwiegen. So läßt ein grünes Object auf gelbem Grunde ein rothgelbes Nachbild, auf blauem Grunde ein violettes. Denkt man sich das Gelb aus Roth und Grün, das Blau aus Grün und Violett zusammengesetzt, dann das Grün in beiden durch Einfluß der Ermüdung vermindert, so ergiebt sich der Erfolg, daß das Nachbild im Gelb sich dem Roth, im Blau dem Violett nähern wird. Ueberhaupt liegt die Farbe des Nachbildes immer zwischen der des Grundes und der Complementarfarbe des Objectes und kann, so weit es nur den Farbenton, nicht die Helligkeit betrifft, als eine Mischung von beiden angesehen werden. (Helmholtz, Phys. Opt. S. 367.)

Einfach und lehrreich ist folgender bekannte Versuch: Eine drehbare Scheibe ist je zur Hälfte mit einer Farbe bemalt. Ein Punkt des Trennungsdurchmessers wird einige Zeit fixirt, dann die Scheibe rasch gedreht. Nun nimmt das Auge an jeder Stelle die Farbe im Nachbilde wahr, welche es im directen Bilde an der entgegengesetzten Seite wahrgenommen hatte. Z. B. die beiden Farben seyen links Blau und rechts Roth, ihre Mischung Violett. Die Stelle des Auges, welche mit Blau ermüdet worden, nimmt aus der Mischung vorzugsweise Roth, und die Stelle, welche mit Roth ermüdet worden, Blau wahr. Würde man aber das Nachbild auf eine weiße Fläche projiciren, so erhielte man Grün und Gelb.

Noch etwas zusammengesetzter ist die Farbe des Nachbildes, wenn außer der ersten Erregung durch die ursprüngliche Farbe, und der zweiten Erregung durch die Farbe des Grundes noch ein Einfluß durch irgend eine die ursprüngliche Farbe inducirende andere Farbe ausgeübt wird. Wenn man im vorhergehenden Falle die Resultante,

der Farbe, aber nicht der Helligkeit nach, als Zusammensetzung der Nachbildsfarbe und der Grundfarbe ansehen kann, so mischt sich in unserm Versuche noch die inducirende Farbe hinein. Man kann sich das Resultat etwa auf folgende Art zusammenstellen:

1) Inducirendes Feld	Orange.
Reagirendes Feld	Weiss.
Inducirte Farbe	Blau.
Nachbild derselben auf Weiss	Orange = Gelb + Roth.
Grundfarbe	Rosa = Blau + Roth.
	Resultante Roth
2) Inducirendes Feld	Blau.
Reagirendes Feld	Grün.
Inducirte Farbe	Gelb.
Erste Resultante	Gelbgrün.
Nachbild auf Weiss	bläulich Roth = Blau + Roth.
(mit vorherrschend Roth)	
Grundfarbe	Rosa = Blau + Roth.
	Resultante Purpur.

Ich habe eine große Anzahl von Farbenzusammenstellungen in dieser Weise untersucht und ausnahmslos ein Resultat erhalten, welches sich nach obenstehendem Schema, welches übrigens durchaus keine Erklärung enthält, entwickeln läßt. Ja es läßt sich dasselbe sogar noch auf zwei inducirende Farben übertragen, obgleich die Combinationen der Farben etwas zweifelhafter werden. Ich führe ein Beispiel an:

Ein grünes Quadrat ist eingeschlossen von zwei blauen und zwei dunkelrothen Trapezen; das Nachbild wird auf eine Rosafläche projicirt, so erscheint das Nachbild des grünen Quadrats Violett mit vorherrschendem Roth.

Erste inducirende Farbe	Blau.
Zweite inducirende Farbe	Dunkelroth.
Summe	Dunkelviolet.

Reagirendes Feld	Grün.
Inducirte Farbe	Hellgelb.
Erste Resultante	Hellgelblichgrün.
Nachbild auf Weiß	Dunkelbläulichroth.
Grundfarbe Rosa	Bläulichroth.
	Purpur.

Die verschiedene Einwirkung des Grundes auf die Resultante mag aus folgender Zusammenstellung ersehen werden:

Direct.		Nachbild.		
		auf Dunkelblau,	Rosa.	Hellgelb.
1. Induc.	Violett.	Grünlich.	Orange.	Gelb.
2. Induc.	Grün.	Violett.	Roth.	Orange.
Reagirende Orange.		Blau.	Blauviolett.	Grün.

Man kann aber die erstinducirenden Felder so ordnen, daß jedes sein erstreagirendes Feld einschließt und jedes reagirende Feld also nur eine Induction erfährt. Man theilt eine Kreisscheibe in sechs gleiche Sektoren, welche so bemalt sind, daß sich Blau, Grau, Blau, Orange, Grau, Orange folgen, so ist klar, daß je ein grauer Sector nur von den beiden benachbarten entweder orangenen oder blauen Sektoren influencirt wird. Man fixirt nun einige Zeit den Mittelpunkt oder einen benachbarten Punkt des Trennungsdurchmessers der beiden Farben Orange und Blau, und dreht dann die Scheibe rasch um. Der Grund oder die zweitreactirende Farbe ist Rosa, denn es mischen sich Orange und Blau zu diesem Farbentone, das Nachbild des von Orange eingeschlossenen grauen Sectors erscheint Roth; das Nachbild des von Blau eingeschlossenen Sectors aber Violett.

Es inducirt nämlich Orange auf dem Grau Blau, dessen Nachbild Orange sich mit Rosa zu Roth zusammensetzt; ebenso inducirt Blau auf Grau Orange, dessen Nachbild sich mit Rosa zu Violett zusammensetzt. Bei diesem Versuche bemerke ich, daß die auf seitliche Theile der Netzhaut fallenden Partien der grauen Sektoren schon

im directen Bilde, wenn auch schwach, complementär zum inducirenden Grunde gefärbt erscheinen.

Ersetzt man die grauen Sektoren durch gelbe, so erhält man eine Reihe von Contrastwirkungen, welche nicht ganz einfach aus einander zu legen sind.

Dem directen Bilde bei ruhender Scheibe:

Blau, Gelb, Blau, Orange, Gelb, Orange
entspricht auf der gedrehten Scheibe ein Nachbild:

Orange, Blauviolett, Orange, Blaugrün, Roth, Blaugrün.

Betrachten wir zunächst die Wirkungen auf die gelben Sektoren:

Blau inducirt auf Gelb Orange,
das Nachbild ist Blau.

Orange inducirt auf Gelb Grün, weil das Roth hauptsächlich zur Wirkung kommt,
das Nachbild ist Purpur.

Beide Farben werden auf eine Fläche projicirt, welche aus der Mischung von Blau, Gelb und Orange besteht; man kann die entstehende Nüance als weißliches Orange bezeichnen; die Farbe ist wenig intensiv.

Blau auf Weißlich Orange giebt Blauviolett.

Purpur auf Weißlichorange giebt Roth.

Es ändern sich natürlich auch die Farbentöne der andern Sektoren entsprechend der Veränderung, welche die Mischfarbe erlitten hat; indem sich nämlich Gelb beimischt, wird aus der im vorhergehenden Versuche erhaltenen blauen eine blaugüne, aus der orangenen eine gelblich nüancirte Resultante entstehen. Und hiermit ist die ganze Farbenfolge der Hauptsache nach abgeleitet.

Resultate.

Als hauptsächlichste Resultate vorliegender Untersuchung ergeben sich folgende:

1. Der gleichzeitige Contrast tritt nicht bloß beim directen Sehen farbiger Flächen, sondern auch im Nachbilde auf.
2. Der gleichzeitige Contrast im Nachbilde ist immer

stärker, als im direct gesehenen Bilde; er tritt im Nachbilde mit grofser Bestimmtheit auf, wenn er im directen Bilde entweder ganz fehlt, oder auf jede Weise geschwächt worden ist.

3. Bei einem inducirenden und einem farblosen reagirenden Felde zeigt das Nachbild des reagirenden auf farblosem Grunde immer die Farbe des inducirenden. (NB. Nur der Art, nicht der Helligkeit nach, wie auch im Folgenden.)
4. Bei zwei inducirenden und einem farblosen reagirenden Felde zeigt das Nachbild des reagirenden auf farblosem Grunde:
 - a) entweder je nach den beiden Seiten hin eine verschiedene Farbe, und zwar jedesmal die abgeschwächte Farbe des inducirenden Feldes;
 - b) oder über die ganze Fläche dieselbe Farbe, nämlich die Mischung der beiden inducirenden Farben.
5. Bei einem inducirenden und einem farbigen reagirenden Felde zeigt das Nachbild des reagirenden auf farblosem Grunde eine Farbe, welche besteht:
 - a) aus der Farbe des Nachbildes des reagirenden Feldes (ohne Induction);
 - b) aus der inducirenden Farbe.
6. Bei zwei inducirenden und einem farbigen reagirenden Felde zeigt das Nachbild des reagirenden Feldes auf farblosem Grunde:
 - a) entweder zwei getrennte Farben, von denen jede besteht:
 - α . aus der Nachbildsfarbe des reagirenden Feldes (ohne Induction),
 - β . aus der angränzenden inducirenden Farbe;
 - b) oder nur eine gleichmäfsig verbreitete Farbe, bestehend aus der Mischung von drei Farben, nämlich:
 - α . der Nachbildsfarbe des reagirenden Feldes (ohne Induction),
 - β . der Mischung beider inducirenden Farben.

7. Ein farbiger Grund als zweitreagirende Farbe modificirt die Resultante in der Art, daß sich seine Farbe der auf farblosem Grunde wahrgenommenen beimischt und bald verstärkend, bald aufhebend einwirkt.

V. *Ueber die Absorption und dialytische Trennung der Gase durch Colloïdscheidewände;*
von *Thomas Graham.*

(Aus den *Phil. Transact. f.* 1866 vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Theil I. — Wirkung einer Scheidewand von Kautschuck.

Gemischte Gase müssen einen erheblichen Unterschied im Diffusionsvermögen und specifischen Gewicht haben, wenn sie in irgend einem größeren Maasse dadurch getrennt werden sollen, daß ihre Molecüle durch eine poröse Scheidewand, wie eine Graphitplatte oder die Wandung einer unglasirten irdenen Röhre, in ein Vacuum gehen. Die Wirkung der Atmolyse ist daher sehr beschränkt bei der Trennung des Sauerstoffs und Stickstoffs von den Gasen der atmosphärischen Luft, welche sich so wenig in der Dichtigkeit von einander unterscheiden. — Substanzen, welche sich im flüssigen Zustand befinden, gestatten oft eine weit vollständigere Trennung als Gase, wenn man die eigenthümliche Anwendung von dialytischen Scheidewänden mit der Wirkung der Diffusion der Flüssigkeiten verbindet.

Es ist klar, daß hier nicht von einer Art Dialyse der Gase die Rede seyn kann, denn die Dialyse erfordert den Durchgang einer Substanz durch eine aus weichem Colloïdstoff bestehende Scheidewand, welche vollständig frei von offenen Canälen und daher für Gase als solche undurchdringlich seyn muß. Dennoch läßt sich die Flüssigkeits-Dialyse auch bei der Behandlung der Gase verwerthen, da die Gase allgemein den flüssigen Zustand anneh-

men, wenn sie von Flüssigkeiten oder aufgeweichten Colloiden absorbirt werden. Wenn Wasser Luft enthält, so hat es flüssigen Sauerstoff und Stickstoff in Lösung, und die letzteren werden dadurch für die Flüssigkeits-Diffusion und Dialyse geeignet, und durchdringen auch so die thierische Membran während der Respiration.

Vor längerer Zeit entdeckte Dr. Mitchell zu Philadelphia das Vermögen der Gase durch eine dünne Platte von Kautschuck zu gehen, sowie durch die kleinen durchscheinenden Ballons, welche Dr. Mitchell zuerst aus dieser Substanz verfertigte; ins Besondere bemerkte er, daß solche Ballons schneller zusammen fielen, wenn sie mit Wasserstoff als wenn sie mit atmosphärischer Luft aufgeblasen, und noch schneller, wenn sie mit Kohlensäure gefüllt waren, und er verband die letztere Thatsache mit der Beobachtung, daß ein festes Stück Kautschuck sein eigenes Volumen aufzusaugen vermag, wenn es lange genug in dem reinen Gase gelassen wird. Mittelst einer eigenthümlichen Vorrichtung fand Dr. Mitchell, daß verschiedene Gase mit ungleicher Geschwindigkeit und freiwillig durch die Kautschuckhaut gehen, wenn auf der andern Seite atmosphärische Luft ist; von Ammoniak tritt in 1 Minute ebenso viel durch, wie von Schwefelwasserstoff in $2\frac{1}{2}$ Minuten; von Cyan in $3\frac{1}{2}$ Minuten; von Kohlensäure in $5\frac{1}{2}$ Minuten; von Stickstoffoxydul in $6\frac{1}{2}$ Minuten; von Arsenikwasserstoff in $27\frac{1}{2}$ Minuten; von ölbildendem Gas in 28 Minuten; von Wasserstoff in $37\frac{1}{2}$ Minuten; von Sauerstoff in 1 Stunde und 53 Minuten; von Kohlenoxyd in 2 Stunden und 40 Minuten; bei Stickgas scheint der Durchgang sogar noch langsamer zu seyn als beim Kohlenoxyd¹⁾.

Es ist zu bemerken, daß diejenigen Gase, welche durch Druck leicht flüssig werden und im Allgemeinen auch sehr löslich in Wasser oder anderen Flüssigkeiten sind, am schnell-

1) Ueber das Durchdringungsvermögen von Flüssigkeiten, von J. K. Mitchell M. D. — *Philadelphia Journal of Medical Sciences*, T. XIII, p. 36; auch *Journal of the Royal Institution*, T. II, p. 101, 307, London 1831. (Auch Ann. Bd. 28, S. 334 und 352.)

sten durchdringen. Die Abhandlung des Dr. Mitchell erfuhr bald nach ihrem Erscheinen eine eingehende Beurtheilung durch den Dr. Draper in New-York, der auch viele neue Beobachtungen über den Durchgang von Gasen und Flüssigkeiten durch häutige Scheidewände hinzufügte ¹⁾. Diese ersten Speculationen verlieren indess dadurch viel von ihrem Werth, daß sie die beiden oben bereits ange-deuteten Erwägungen nicht in Betracht ziehen, welche zum vollen Verständniß dieser Phänomene ganz wesentlich erscheinen, nämlich, daß Gase, wenn sie von Flüssigkeiten und solchen Colloïdsubstanzen wie Kautschuck absorbirt werden, selbst in den flüssigen Zustand übergehen, und daß ihr Durchgang durch flüssige und colloïdale Scheidewände dann durch die Thätigkeit der Flüssigkeits- und nicht der Gas-Diffusion bewirkt wird. In der That kann die vollständige Aufhebung jeder durch den Gaszustand bedingten Wirkung nicht genug berücksichtigt werden.

Dr. Mitchell war durch eine einzelne zufällige Beobachtung zu dem Schluß gekommen, daß Kautschuck, wenn es Kohlensäure eingesogen hat, sein Volumen vergrößert, ein Resultat, welches von der Porosität der festen Masse erwartet und dann für die Erklärung des Durchdringens gasiger Flüssigkeiten angenommen wurde. Als aber 50 Grm. einer 0,6^{mm} dicken Kautschuckplatte in Kohlensäure über Quecksilber gebracht wurden, sah man, daß das Kautschuck binnen 24 Stunden bei 15° allmählich 0,78 Volumen Gas absorbirte, wovon 0,7 Volumen schon in der ersten Stunde aufgenommen wurden. Die Masse des Kautschucks war zuvor durch die Verdrängung von Quecksilber aus einer Flasche, wie man sie für das specifische Gewicht anwendet, mit Sorgfalt bestimmt, und dann wieder, als das Kautschuck mit kohlensaurem Gas beladen war; es verdrängte bis auf ein Hundertel eines Grammes dieselbe Menge Quecksilber.

1) Ueber die Kräfte, welche die Organisation der Pflanzen erzeugen, mit einem Anhang enthaltend mehrere Aufsätze über Capillarattraction, Electricität und die chemische Wirkung des Lichts von John William Draper M. D.

Keine meßbare Veränderung hatte in dem Volumen des Kautschucks stattgefunden. Es mag hinzugefügt werden, daß die absorbirende Kraft des vulcanisirten Kautschucks für Kohlensäure geringer zu seyn scheint als die des Kautschucks im natürlichen Zustand, da bei einem vergleichen den Versuch nur 0,57 Volumen gefunden wurden.

Die Durchdringung des Kautschucks von Gasen kann sowohl mittelst ihres Durchgangs in den leeren Raum als auch in die Atmosphäre eines andern Gases wie bei Dr. Mitchell's Versuchen dargethan werden. Das Diffusiometer, welches aus einer Glasröhre von etwa 22^{mm} Durchmesser und 1^m Länge besteht, und oben durch eine dünne Gypsplatte geschlossen, unten aber offen ist, läßt sich mit Vortheil zu solchen Versuchen anwenden. Eine dünne Kautschuckhaut von einem kleinen Ballon wird über das obere Ende der Röhre gespannt, wo sie von der Gypsplatte gestützt, mit Kupferdraht umwickelt und mit den Rändern mittelst heißer Guttapercha an das Glas gekittet wird. Sobald nun die Röhre mit Quecksilber gefüllt und umgekehrt ist, entsteht oben ein Torricellisches Vacuum, in welches allmählich die atmosphärische Luft durch die Kautschuckhaut eindringt und die Quecksilbersäule in der Röhre herabdrückt. Um das Eindringen verschiedener Gase zu vergleichen, wird eine Kappe von dickem vulkanisirtem Kautschuck auf das obere Ende des beschriebenen Diffusiometers gesetzt und mit geschmolzener Guttapercha angekittet; die Kappe ist in der Art, wie oft bei Gasversuchen, mit einem Ein- und Ausgangsrohr für das Gas versehen. Das zu untersuchende Gas kann auf diese Weise von dem Apparat, worin es dargestellt ist, oder aus dem Gasometer, worin es aufgesammelt ist, in die Kappe oder obere Kammer des Diffusiometers geleitet werden, während dem Ueberschuß des zuströmenden Gases durch das Abzugsrohr in der Kappe der Ausgang in die atmosphärische Luft gestattet ist. Die Gypsplatte, welche zur Stütze der Kautschuckhaut dient, ist so porös, daß sie den Widerstand, welchen das Gas beim Durchdringen der Kautschuck-

haut erfährt, nicht merklich erhöht, und da sie ihrerseits keine absorbirende Kraft besitzt, so kann sie vollständig aufser Betracht gelassen werden.

Es wurde an dem nämlichen Tage ein Vergleich über den Durchgang durch eine Kautschuckhaut gemacht mit Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff; das Barometer stand auf 773^{mm}, das Thermometer auf 23 bis 23,5° C. Die Zeit, während welcher die Quecksilbersäule im Diffusiometer von 748 auf 723^{mm} und dann von 723 auf 698^{mm} fiel, wurde in Secunden notirt; alle Gase waren sorgfältig getrocknet.

Tafel I.

Durchgang von Kohlensäure.

Höhe der Quecksilbersäule im Diffusiometer	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
748 ^{mm}			
723	107 Sec.	102 Sec.	102 Sec.
698	143	138	138
	250	240	240

Der Durchgang der Kohlensäure ist hiernach beträchtlich schneller als der des Wasserstoffs und der beiden folgenden Gase:

Tafel II.

Durchgang von

Höhe der Quecksilbersäule im Diffusiometer	Wasserstoff		Sauerstoff		Stickstoff	
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 1	Versuch 2
748 ^{mm}						
723	277 Sec.	270 Sec.	545 Sec.	554 Sec.	1413 Sec.	1428 Sec.
698	316	323	727	722	1832	1850
	593	593	1272	1276	3245	3278

Ein zu derselben Zeit mit der atmosphärischen Luft aber nur einmal angestellter Versuch ergab 1318 Sec. und 1524 Secunden für die beiden Stufen, oder 2842 Secunden

für die ganze Fallhöhe; die Durchgangszeit der Luft liegt daher zwischen derjenigen des Sauerstoffs und Stickstoffs.

Obwohl diese Zahlen nicht die nahe Uebereinstimmung zeigen, wie sie aus leicht ersichtlichen Gründen bei den Diffusions- und Transpirationsversuchen erscheint, so geben sie doch einen vergleichbaren Werth für das Durchdringen verschiedener Gase durch Kautschuck, der für manche praktische Zwecke von Nutzen seyn kann.

Bei einer andern Gelegenheit wurden Kohlenoxyd und Sumpfgas (C H_4) mit einander verglichen, wobei dieselbe Kautschuckhaut auf dem Diffusiometer blieb; Barometerstand 768^{mm}; Thermometer 19^o,5 C.

Tafel III.

Höhe der Queck- silbersäule im Diffu- siometer	Durchgang von									
	Kohlenoxydgas		Wasserstoff		Kohlensäure			Sumpfgas		
	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 3	Vers. 1	Vers. 2	
748 ^{mm}	Sec.	Sec.	Sec.	Sec.	Sec.	Sec.	Sec.	Sec.	Sec.	
723	1620	1631	435	434	125	119	117	803	821	
698	1920	1924	505	511	170	169	172	1009	1045	
	3540	3555	940	945	295	288	289	1812	1866	

Um die Resultate zusammenzufassen, sind die Zeiten daraus abgeleitet, in welchen ein constantes Volumen der verschiedenen Gase von dem Kautschuck durchgelassen ist, wobei die Durchgangszeit der Kohlensäure als die kürzeste des Vergleiches wegen zur Einheit genommen wurde.

Kautschuck wird von gleichen Gasvolumen durchdrungen.

von Kohlensäure	in der Zeit 1
„ Wasserstoff	2,470
„ Sauerstoff	5,316
„ Sumpfgas (C H_4)	6,326
„ Atmosphärischer Luft	11,850
„ Kohlenoxydgas	12,203
„ Stickstoff	13,585

Nimmt man die Zeiten gleich, so drückt das durchgehende Volumen eines jeden Gases die Geschwindigkeit des Durchdringens aus.

Kautschuck wird in gleichen Zeiten durchdrungen
von Stickstoff mit der Geschwindigkeit 1

» Kohlenoxydgas	»	»	»	1,113
» Atmosph. Luft	»	»	»	1,149
» Sumpfgas (CH_4)	»	»	»	2,148
» Sauerstoff	»	»	»	2,556
» Wasserstoff	»	»	»	5,500
» Kohlensäure	»	»	»	13,585.

Wenn man die Umstände erwägt, unter denen die Gase durch die Kautschuckhaut in das Vacuum treten, so ist nicht zu erwarten, daß sich eine Beziehung unter den vorstehenden Zahlen finden werde, wie zwischen den Coëfficienten der Gasdiffusion. Die Absorption des Gases durch Kautschuck muß zunächst von einer Art chemischer Verwandtschaft abhängen, welche zwischen dem Gas und der Kautschucksubstanz besteht, ähnlich der Anziehung, die zwischen einem löslichen Körper und seinem Lösungsmittel angenommen wird, und eben zur Auflösung führt. Da die Kohlensäure in Aether und flüchtigen Oelen löslich ist, so kann es nicht Wunder nehmen, daß sie auch von den Kohlenwasserstoffen des Kautschucks gelöst wird. Indem nun das Kautschuck von dem flüssig gewordenen Gas durchtränkt wird, gelangt das letztere zur Verdampfung in das Vacuum und erscheint auf der anderen Seite der Membran wiederum in Gasgestalt. Nun ist bekannt, daß eine solche Verdampfung im leeren Raum und in einem andern Gas sich gleich bleibt, da ja in beiden Fällen die gleiche Gasdiffusion stattfindet. Es ist daher nicht unerläßlich, daß wie in den oben beschriebenen Versuchen auf der einen Seite der Kautschuckhaut ein Vacuum sey; ein Gas außerhalb kann ebenfalls wie bei den Versuchen des Dr. Mitchell das Vacuum vertreten. — Die Zahlen für die Geschwindigkeit des Durchganges in der letzten Tafel lassen sich demnach auch so ansehen, als stellten sie annähernd

die relative Absorption und Liquefaction der verschiedenen Gase durch die Substanz des Kautschucks dar.

Der Durchgang der Gase durch Kautschuck geht auch aus dem schnellen Zusammenfallen des kleinen Ballons hervor, wenn derselbe mit Kohlensäure, mit Wasserstoff oder selbst mit Sumpfgas gefüllt ist, und liefert dadurch einen Vergleich mit atmosphärischer Luft. Den entgegengesetzten Fall beobachtet man, wenn das aufblasende Gas reiner Stickstoff ist; der Ballon zeigt sich dann nach wenigen Stunden noch weiter ausgedehnt, da von der Atmosphäre außerhalb mehr Sauerstoff hineintritt, als in derselben Zeit Stickstoff aus dem Ballon entweicht. Die Bestandtheile auf beiden Seiten der Membran gleichen sich indessen aus, bis schliesslich das Gas innerhalb des Ballons dieselbe Zusammensetzung hat wie die äussere Luft. Ein mit Stickgas angefüllter Ballon vergrösserte in Verlauf von 24 Stunden nach einer ungefähren Messung seinen Durchmesser von 132 auf 136^{mm}; andererseits fiel ein mit reinem Sauerstoff gefüllter Ballon in derselben Zeit von 150 auf 113^{mm} im Durchmesser. In 48 Stunden zog sich der Durchmesser eines mit Wasserstoff gefüllten Ballons von 154^{mm} auf 87^{mm} zusammen, und enthielt dann noch 250 Cubikcentim. Gas, wovon 53 Cubikcentim. von Pyrogallussäure und Kali absorbirt wurden, was auf die Gegenwart von 21,2 Proc. Sauerstoff oder ziemlich dasselbe Verhältniss wie in der äusseren Atmosphäre hinweist.

Wird das obere Ende eines Diffusiometers mittelst einer dünnen Kautschuckhaut verschlossen, und das Instrument über Quecksilber mit Wasserstoff gefüllt, so bemerkt man eine langsam eintretende Contraction, die aber zu einem gröfseren Maafse anwächst, als der Diffusion des Wasserstoffgases zuzuschreiben ist. Als sich anfänglich 249 Raumtheile Gas in der Röhre befanden, stieg die Quecksilbersäule oder die Volumenverminderung um 1,5 Raumtheile in der ersten Stunde; 1,5 Theile in der zweiten Stunde; 2,0 in der dritten Stunde; 3 in der vierten Stunde und überhaupt 31 Theile in den ersten 24 Stunden. An

den folgenden Tagen betrug das Steigen 42; 59; 37; 29; 13; 5; 1; 0,5; 0,5 (in zwei Tagen) und 0,0; das ursprüngliche Volumen von 249 Raumtheilen Wasserstoff war schliesslich von 53 Volumen atmosphärischer Luft ersetzt. Barometer 747^{mm}; Thermometer 21°,1. Die hier zuletzt vorhandenen Volume verhalten sich wie 1 zu 4,7; bei der Gas-Diffusion wie 1 zu 3,8.

Ein mit Luft gefüllter Ballon verringerte innerhalb 48 Stunden seinen Durchmesser von 150 auf 147^{mm} und zwar lediglich durch die mechanische Wirkung der Elasticität der Membran, welche das eingeschlossene Gas zusammendrückte. Diese kleinen Ballons variiren von 0,75 bis 1 Grm. im Gewicht. Betrachtet man nun ihre Gestalt als eine genau kugelförmige, so würde ein Ballon von 150^{mm} Durchmesser eine Oberfläche von 0,0706 Quadratmeter haben (5,905 Zoll engl. im Durchmesser und 0,08454 engl. Ellen Oberfläche). Wird das Gewicht des Ballons zu 1 Gr. angenommen, so wird die Dicke der Haut $\frac{1}{76,686}$ ^{mm}, wenn man das spezifische Gewicht des reinen Kautschucks = 1 setzt, oder $\frac{1}{76,01}$ ^{mm}, wenn die Dichte 0,93 ist. Die letzte Dicke beträgt $\frac{1}{1930,6}$ eines Zolles, d. h. es müssen nahe 2000 solcher Blätter übereinander gelegt werden, um die Dicke eines einzigen Zolles zu erhalten. Dennoch scheint solch eine Kautschuckhaut keine Porosität zu besitzen und in Bezug auf Gase einer flüssigen Haut zu gleichen, die sich in dieser Hinsicht von einem Blatt Papier, einer dünnen Platte Graphit, Thonwaare oder selbst Guttapercha vollständig unterscheidet, wie sich weiterhin ergeben wird. Die zuletzt genannten Stoffe scheinen alle von offenen Canälen oder Poren durchzogen zu seyn, die so weit sind, daß sie den Gasen gestatten durch ihre eigene moleculare Diffusionsbewegung durchgetrieben zu werden. Flüssigkeiten dagegen und Colloïde haben eine nirgend durchbrochene Structur und bieten zur Gasdiffusion keine Ge-

legenheit; sie bilden selbst in der dünnsten Haut für Gase eine undurchdringliche Scheidewand.

Die Temperatur hat auf die Durchdringung des Kautschucks einen großen Einfluß und unstreitig aus zwei Ursachen zu gleicher Zeit. Ein Wachsen der Temperatur hemmt ohne Zweifel das Flüssigwerden aller Gase durch Druck, und folglich auch bedeutend die Absorption derselben durch Flüssigkeiten oder Colloide. Allein diesem Einfluß der Wärme scheint im Kautschuck das Streben des Colloids entgegenzuwirken, wonach es in der Hitze weicher wird und mehr von den Eigenschaften eines flüssigen Körpers, dagegen weniger von denen eines festen annimmt. Sicher ist, daß die Kautschuckhaut bei steigender Temperatur für Gase durchdringbarer wird, wenn auch in einem mäßigen Umfang. Dieß zeigte sich deutlich bei Versuchen mit Seidenzeug, welches auf der einen Seite mit Kautschuck überzogen war, wie solches als wasserdichter Stoff verkauft wird. Ohne das einzelne der Versuche schon hier zu besprechen, sey nur im Allgemeinen bemerkt, daß, als die atmosphärische Luft durch diese Kautschucksorte in den leeren Raum drang, durch jeden Quadratmeter Oberfläche die Luft in nachstehendem Verhältniß ging:

Bei 4° C.; 0,56 Cubikeentimeter Luft in 1 Minute

» 14° » 2,25 " " " 1 "

» 60° » 6,63 " " " 1 "

Die Gasvolumen sind sämmtlich auf 760^{mm} Barometerstand und 20° C. reducirt.

Diese Zahlen sind wahrscheinlich nicht constant, denn die Wirkung der Temperatur auf das Kautschuck scheint sehr von der Zeitdauer abzuhängen, während welcher die Temperatur unterhalten wird, da ihre Aenderungen Stunden, selbst Tage erfordern um die Aenderungen in der Erweichung zu vollenden. Bekanntlich treten auch die Starrheit des Kautschucks in der Kälte und das Erweichen des Kautschucks in der Wärme nur langsam und schrittweise ein.

Mit dem Erweichen des Kautschucks durch Wärme scheint die das Gas zurückhaltende Kraft des Kautschucks verändert zu werden. Wenn Kautschuck zuerst bei 20° Kohlensäure aufgenommen hat, dann durch Kälte starr wird und nun an die freie Luft gelangt, so scheint es seine Kohlensäure langsamer zu verlieren, als wenn dasselbe Kautschuck ebenso mit Kohlensäure behandelt sogleich im weichen Zustand ausgesetzt wird. Die Menge Kohlensäure, welche im ersten Fall zurückblieb, betrug 10,76 Proc., im letzten 7,08 Proc. von dem Volumen des Kautschucks, nachdem dieses auf dieselbe Weise 48 Stunden war ausgelegt worden. Obwohl dieser Punkt noch nicht ausreichend geprüft ist, so wurde er hier doch wegen der Analogie zur Sprache gebracht, welche zwischen dem Kautschuck und den hämmerbaren Metallen in dem Vermögen besteht ein Gas zu absorbiren, wenn sie durch Hitze erweicht sind und dasselbe mit großer Zähigkeit festzuhalten, wenn sie nachher in Folge der Abkühlung erstarren.

Die Verdichtung des Sauerstoffgases durch eine aus einem Kautschuckblock herausgeschlagene Masse wurde nun untersucht, indem 50 Grm. dieser Substanz mehrere Tage hindurch in eine mit Quecksilber abgesperrte Glocke voll Sauerstoff gebracht worden. Als hierauf ein Vacuum 21 Stunden lang auf dieses Kautschuck wirkte, so zog es 6,21 Cubikcentim. Gas daraus aus, wovon 3,67 Cubikcentim. Sauerstoff, 0,14 Kohlensäure und der Rest hauptsächlich Stickstoff waren. Setzt man die Kautschuckmasse auf 53,8 Cubikcentimeter, so betrug das absorbirte Sauerstoffgas 6,82 Proc. vom Volumen des Kautschucks; man kann hiernach den Sauerstoff in Kautschuck reichlich doppelt so löslich betrachten als in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Es wurde zwar kein Versuch bei einer höheren Temperatur gemacht, da aber das Durchdringungsvermögen im Kautschuck bedeutend durch die Wärme gesteigert wird, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die Löslichkeit der Gase im Kautschuck in gleichem Maasse wächst.

Mehr als ein Versuch wurde gemacht die Gegenwart

von freiem Wasserstoff in der Substanz des Kautschucks nachzuweisen, nachdem es einige Zeit in diesem Gase gewesen war, allein mit negativem Resultat; möglicherweise entwich das absorbierte Wasserstoffgas in Folge seiner außerordentlichen Flüchtigkeit zu schnell.

Dialytische Trennung des Sauerstoffs von der atmosphärischen Luft

1) durch andere Gase, 2) durch ein Vacuum.

1) Ein mit Wasserstoff gefüllter und der Luft ausgesetzter Kautschuckballon verliert allmählich das eingeschlossene Gas, welches zuletzt durch ein beträchtlich kleineres Volumen Luft ersetzt wird, wodurch eine täuschende Ähnlichkeit mit der Diffusion des Wasserstoffgases in Luft entsteht. Wenn der Eintritt der Luft in verschiedenen Stadien des Austausches untersucht wurde, so betrug nach 3 Stunden, wo der Durchmesser des Ballons von 150 auf 128^{mm} gefallen war, die Zusammensetzung seines Inhalts:

Sauerstoff	8,98	41,6
Stickstoff	12,60	58,4
Wasserstoff	78,42	—
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,0.

Lässt man den noch rückständigen Wasserstoff unbeachtet, so enthielt der Ballon jetzt zum Theil eine Mischung von Sauerstoff und Stickstoff im Verhältniss von 41,6 Volumen des ersteren zu 58,4 Volumen des letzteren. Diefs war das grösste beobachtete Verhältniss des Sauerstoffs zum Stickstoff, denn das erstere Gas hat ein Bestreben nach der äusseren Atmosphäre zurückzufließen, sobald der Wasserstoff sich sehr vermindert, und das Sauerstoffverhältniss wird am Ende nicht höher als 21 Proc. aller im Ballon enthaltenen Gase mit Einschluss des Wasserstoffs. So betrug nach 6 Stunden das Verhältniss des Sauerstoffs 33,63 zu 66,37 Volumen Stickstoff, und nach 24 Stunden 26,48 Sauerstoff zu 73,52 Volumen Stickstoff, während der Wasserstoff beständig abnahm.

Das Eindringen von atmosphärischer Luft in einen mit Kohlensäure aufgeblasenen Kautschuckballon bringt uns

einer praktischen dialytischen Trennung noch näher, da die Kohlensäure sich mittelst kaustischen Alkalis vollständig ausziehen läßt, worauf nach einiger Zeit die eingedrungene an Sauerstoff reichere Luft für sich behandelt werden kann. Ein Ballon mit Kohlensäure verlor in vier Stunden an der Luft soviel, daß sein Durchmesser von 160 auf 90^{mm} herabging, und er 199 Cubikcentim. eines in Alkali nicht löslichen Gases aufgenommen hatte. Dieses Gas war im Stande die Verbrennung eines glimmenden Holzes wieder anzufachen und war zusammengesetzt aus

Sauerstoff	37,1 Vol.
Stickstoff	62,9 "
	<hr/> 100,0 Vol.

Um diese Concentration des Sauerstoffs hervorzubringen ist es durchaus nöthig, daß die Operation, wie bei dem letzten Versuch, in einem frühen Stadium unterbrochen werde, andernfalls nimmt der Sauerstoff wieder ab im Verhältniß zum Stickstoff, und sinkt zuletzt auf das normale Verhältniß von 21 Proc. wie in der äußeren Luft. So verlor ein mit Kohlensäure aufgeblasener Ballon von 150^{mm} Durchmesser in 24 Stunden fast seine ganze Kohlensäure, und lieferte nach der Behandlung mit kaustischem Kali 150 Cubikcentim. Gas, welches Luft war und zusammengesetzt aus:

Sauerstoff	22,6
Stickstoff	77,4
	<hr/> 100,0.

Es zeigte also keine wesentliche Vergrößerung des Sauerstoffverhältnisses.

Aus der bekannten Thatsache, daß die im Wasser gelöste Luft 30 Proc. Sauerstoff enthält, läßt sich schließen, daß wenn kohlen-saures Gas durch eine Wasserhaut von der atmosphärischen Luft getrennt wäre, jenes Gas durch die Haut gleichfalls mit einer Luft versehen werden würde, die den hohen Gehalt von 30 Proc. Sauerstoff hätte. Allein es ist nicht leicht diesen Versuch anzustellen, wenn die trennende Haut nicht von irgend einer Membran ge-

gestützt wird. Die atmosphärische Luft, welche durch eine feuchtgehaltene, mit Kohlensäure angefüllte, frische Rindblase ging, besaß 24,65 Proc. Sauerstoff gegen 75,35 Stickstoff, was nur ein kleiner Zuwachs in dem Verhältniß des Sauerstoffs ist. Indefs war die Dicke der Membran hier zu groß, und auch andere Umstände wirkten ungünstig auf den Versuch.

Ein Kautschuckballon mit Kohlensäure zu einem Durchmesser von 150^{mm} aufgeblasen wurde 48 Stunden lang unter Wasser von 22° C. getaucht; nur ein kleiner Theil Kohlensäure blieb in dem rückständigen Gas, welches nach dem Waschen mit Kali bestand aus

Sauerstoff 25,77

Stickstoff 74,23

100,00.

2) Mittelst einer passend unterstützten Colloïd-Scheidewand, wie die über eine Gypsplatte gespannte Kautschuckhaut des Diffusiometers kann eine ansehnliche Trennung gemischter Gase bewirkt werden. Die Bestandtheile der atmosphärischen Luft scheinen durch eine Kautschuckhaut nahe in demselben Verhältniß in ein Vacuum getrieben zu werden, als die nämlichen Gase einzeln sie durchdringen. Die Geschwindigkeiten, mit welchen Stickstoff und Sauerstoff getrennt durchgehen, ergaben sich wie 1 : 2,556 durch Beobachtung, und daraus durch Rechnung

Sauerstoff $21 \times 2,556 = 53,676$ 40,46

Stickstoff $79 \times 1 = 79$ 59,54

100,00.

Hiernach müßte die durch eine Kautschuckscheidewand dialysirte Luft bestehen aus 40,46 Sauerstoff und 59,54 Stickstoff in 100 Volumen. Nun traten in das Vacuum der 48 Zoll langen Diffusiomerröhre durch eine Kautschuckscheibe von 22^{mm} Durchmesser aus der atmosphärischen Luft binnen 21 Stunden 3,48 Cubikcentim. unter dem Druck der Atmosphäre. Thermometer 23° bis 24° C. Von diesen 3,48 Cubikcentim. Gas wurden 2 Cubikcentim. von Pyrogallussäure und Kali absorbirt, was 42,53 Proc. Sauer-

stoff in der dialysirten Luft entspricht. Behufs der Untersuchung wurde hierbei das Gas dadurch aus dem Diffusiometer geschafft, daß dieses in Quecksilber herabgedrückt und ein sehr enges Kautschuckrohr als Gasheber benutzt wurde, welcher zwischen dem Gas im Diffusiometer und einer mit Quecksilber gesperrten Glocke eine Verbindung herstellte. Das elastische Rohr wurde zunächst mit Quecksilber gefüllt, und da es sehr lang war, ein Theil davon wiederholentlich durch die Finger gezogen, so daß das Quecksilber und das angesogene Gas in den Sammelbehälter gelangte. Die Ueberführung der Gase kann unter solchen Umständen auch sehr vortheilhaft mittelst der von Dr. Hermann Sprengel erfundenen Vacuumröhre bewirkt werden, wie aus dem Nachstehenden zu erschen ist.

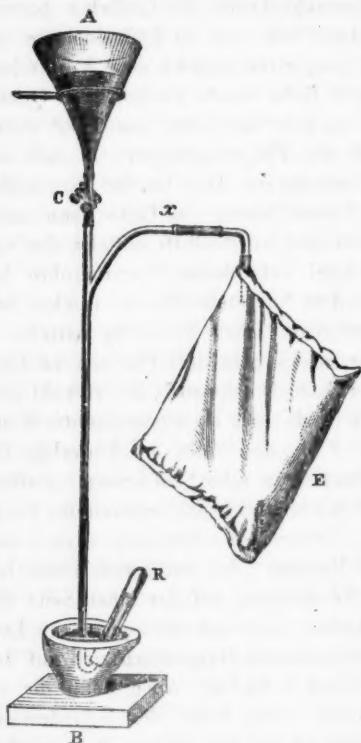
Das Verfahren einer dialytischen Trennung mittelst einer Kautschuckscheidewand kann in drei Punkten variiren; 1) in dem Zustand der Kautschuckwand, die sowohl eine Haut aus Kautschuckfirnis als auch ein ausgespanntes Kautschuckblatt seyn kann; 2) in der Natur der Unterlage für die Scheidewand, welche Kattun oder Seidenzeug (gewöhnliches wasserdichtes mit Kautschuckfirnis zubereitetes Zeug) auch eine Gypsplatte, Thonwaare oder Holz seyn kann; und 3) in der Art das Vacuum oder wenigstens einen beträchtlichen Grad von Verdünnung auf der einen Seite der Scheidewand zu unterhalten, während atmosphärische Luft oder ein anderes zu dialysirendes Gasmisch sich auf der andern Seite dieser Wand befindet. Auch kann die zu dialysirende Luft auf der einen Seite der Scheidewand comprimirt werden, während auf der andern die gewöhnliche Spannung bleibt, so daß die Ungleichheit des Drucks auf beiden Seiten der Wand allein die erforderliche Veranlassung des Durchgangs ist.

Das pneumatische Instrument von Dr. Sprengel (siehe umstehende Figur) ist besonders für Untersuchungen der vorliegenden Art geeignet, und einige Theile dieser Arbeit würden in der That ohne die Benutzung dieser Erfindung

unausführbar gewesen seyn¹⁾. Das Instrument war ursprünglich vom Erfinder bestimmt gleich einer Luftpumpe ein

Vacuum herzustellen; wenn man aber das untere Ende der geraden Fallröhre umbiegt, so kann das Instrument Gas in einen Behälter leiten und mit Vortheil benutzt werden, kleine Gasmen- gen aus einem Gefäß in ein anderes zu bringen.

Wenn man das Quecksilber in dem Trichter *A* durch Oeffnen d. Quetsch- habnes *C* in die $2\frac{1}{2}$ Millimeter weite Ba- rometerröhre *CB* herabfallen läßt, so ist auch mittelst der Zweigröhre *x* eine Verbindung mit dem geschlossenen aus- zupumpenden Be- hälter, hier dem luftdichten Bentele *E*,



hergestellt. Indem die Luft zu dem Torricellischen Vacuum Zutritt erlangt, wird sie von dem fallenden Quecksilber fortgerissen und unten in den kleinen Gasbehälter *R* ge- führt, der zuvor mit Quecksilber gefüllt und umgekehrt in das Quecksilber des Napfes *B* untergetaucht wurde. Die

1) Untersuchungen über das Vacuum von Hermann Sprengel Ph. Dr. *Chem. Society's Journal* Ser. 2, Bd. III, p. 9, Januar 1865.

Hauptschwierigkeit mit diesem Apparat ein gutes Vacuum in *E* zu erhalten, entsteht dadurch, daß die Glasröhren an mehr als einer Stelle durch Quetschhähne verbunden werden müssen, weshalb die Anweisungen, welche Dr. Sprengel über diesen Punkt giebt, genau zu befolgen sind: »Die Verbindungen zwischen den Glasröhren müssen mit gut passenden Röhren von schwarzem vulkanisirtem Kautschuck, welche man unter dem Namen französische Röhren verkauft, hergestellt werden. Diese Sorte ist frei von Metalloxyden, welche das Rohr porös machen. Außerdem müssen alle Verbindungsstellen mit Kupferdraht umwickelt werden, was mittelst Zangen leicht auszuführen ist.« Auch sollten die Verbindungen mit geschmolzener Guttapercha oder heißem flüssigem Kautschuck überzogen seyn. Eine Saugespitze oder Luftpumpe kann oft beim Beginn der Entleerung mit Vortheil angewandt werden um die Hauptmasse der Luft herauszuschaffen, wenn der Behälter groß ist, worauf dann Sprengel's Röhre eintritt um das Auspumpen zu vollenden. Das Vacuum wird hierbei so vollkommen, wie es in einem mit ungekochtem Quecksilber gefüllten Barometerrohr werden kann, und kommt bis auf 1^{mm} Barometerstand.

Die folgenden Abänderungen des Versuches zeigen die dialytische Thätigkeit des Kautschucks in seinen verschiedenen Formen.

1) Vulkanisirtes Kautschuck zwischen doppeltem Kattun.

Es war dieß ein gewöhnliches elastisches Luftkissen (*carriage-bag*), 18 Zoll lang und 15 Zoll breit; die Oberfläche beider Seiten stieg auf 0,3482 Quadratmeter. Der Beutel wurde mit den Händen zunächst flach gedrückt und dann mit der Sprengel'schen Röhre weiter ausgepumpt. Nachdem der ganze Inhalt des Beutels herausgezogen und dieser vollständig zusammengefallen war, begann die Sprengel'sche Röhre wiederum zwar langsam, aber überaus regelmäfsig Luft auszugeben. Um zu verhüten, daß die Seiten des Beutels zu dicht an einander

geriethen, erwies es sich nützlich, wiewohl nicht nothwendig, anfangs ein wenig Sägespäbne oder Sand hineinzu- bringen. Die auf diese Art aus dem Beutel gezogene Luft betrug in einer Stunde 15,65 Cubikcentimeter oder ziemlich 1 Kubikzoll; Thermometer 23 bis 24° C. Die dialysirte Luft von drei einander folgenden Versuchen, deren jeder eine Stunde währte, enthielt 38; 40,3 und 41,2 Procent Sauerstoff, wo der geringere Sauerstoffgehalt der ersten Versuche offenbar einem kleinen Rückstand undialysirter Luft in dem Beutel vor der Entleerung zuzuschreiben ist. Von dieser dialysirten Luft wurde glühendes Holz wieder entflammt, woraus die directe Trennung des Sauerstoffs von der atmosphärischen Luft erhellt. In Bezug auf Verbrennung kann man sie ansehen als eine Luft, welcher die Hälfte des unthätigen Stickstoffs entzogen ist.

Es wird zweckmäfsig seyn den Durchgang durch eine Colloidwand gleichmäfsig auf einen Quadratmeter Fläche und eine Stunde oder eine Minute Zeit zu beziehen. Hier- nach betrug der Durchgang der Luft durch ein Quadrat- meter Zeug 44,95 Cubikcentimeter (nahe 3 Kubikzoll) in der Stunde oder 0,749 Cubikcentimeter in der Minute.

Die Ansicht, auf welche die Beobachtung in Betreff eines solchen luftdichten Fabrikats führt, geht nun dahin, dafs es wirklich undurchdringlich ist für Luft, wenn Zu- sammensetzung und Druck derselben auf beiden Seiten des Zeuges gleich sind, dafs es aber durchdringlich ist, wenn ein Vacuum oder eine verminderte Spannung auf der einen Seite allein unterhalten wird. Die Verdichtung der in dem Beutel eingeschlossenen Luft hat ohne Zweifel eine ähn- liche Wirkung, nur wird die Strömung dann eine nach aussen gerichtete werden. Nirgend aber liegt ein Beweis von einer porösen Structur des gefirniften Zeuges vor; die Gase der atmosphärischen Luft würden, wenn wirklich Oeffnungen vorhanden wären, nach dem Gesetz der Gas- diffusion durchgehen, welches den Stickstoff oder das leichtere Gas begünstigt, während es in diesen Versuchen der Sauerstoff ist, welcher am schnellsten die Substanz durch-

dringt. Die Aufsaugung des flüssig gewordenen Gases durch das Kautschuck, sowie die darauf erfolgende Verdampfung dieser Flüssigkeit in das Vacuum auf der andern Seite, geben für alles den erforderlichen Aufschluß.

2. Vulkanisirte Kautschuckröhre.

Eine starke Kautschuckröhre, deren äußerer Durchmesser 13^{mm} (einen halben Zoll), der innere 9^{mm}, deren Dicke 2^{mm} und die Länge 3,658 Meter betrug, wurde, während das eine Ende verschlossen und das andere mit der Sprengel'schen Röhre verbunden war, ausgepumpt. Das in dreizehn Stunden gesammelte Gas betrug 11,25 Cubikcent.; Therm. 20 bis 23° C.; es enthielt 37,8 Proc. Sauerstoff. Das Eindringen des Gases durch ein so dickes Rohr ist nicht bedeutend und Ursache vorhanden, in geringem Maasse den Einfluß einer Gasdiffusion zu befürchten. Der Zutritt der Luft würde ebenso merklich seyn, wenn die Röhre mit Kohlengas oder irgend einem andern fremden Gase statt des leeren Raumes ausgefüllt wäre. Da die innere Oberfläche der Röhre 0,1034 Quadratmeter ausmachte und in der Stunde 0,8653 Kubikcent. Luft durchgegangen waren, so würden durch einen Quadratmeter in der Stunde 8,37 Kubikcent. oder 0,14 Kubikcent. in der Minute durchgedrungen seyn. Hiernach ergibt sich der Durchgang durch die Röhrenwände zu einem Fünftel von dem bei dem Kautschuckzeug gefundenen.

3. Kautschuckplatte von 1^{mm} Dicke.

Obwohl es nicht zweifelhaft seyn konnte, daß eine wachsende Dicke von einer Verlangsamung des Durchgangs begleitet seyn würde, so war es doch von Interesse zu ermitteln, ob nicht auch gleichzeitig das Sauerstoffverhältniß sich ändere. Die angewandte Platte war immer noch so dünn, als sie durch Schneiden von einem massiven Cylinder verarbeiteten Kautschucks nach dem gewöhnlichen Verfahren erhalten werden konnte. Das Kautschuck war nicht vulkanisirt. Aus der Platte wurde ein Sack von

0,149 Quadratmeter (231 Quadratzoll) Oberfläche gemacht, und eine doppelt so dicke Filzdecke in die Falten des Kautschucks gebracht. Eine an den Beutel gekittete Glasröhre stand mit dem innern Raum in Zusammenhang und wurde an dem andern Ende mit der Sprengel'schen Röhre verbunden. Nachdem das Auspumpen der Luft aus dem Beutel begonnen hatte, wobei die Hülfe einer Saugerspritze oder Luftpumpe nützlich war, filtrirte die Luft fort-dauernd durch die Kautschuckplatte, jedoch sehr langsam. In vier Stunden wurden 11,45 Cubikcentimeter dialysirter Luft aufgesammelt, welche 41,48 Proc. Sauerstoff und eine merkliche Spur Kohlensäure enthielt. Der Durchgang an Luft beträgt hier auf das Quadratmeter stündlich 19,2 Cubikcent. oder 0,32 Cubikcent. in der Minute.

Als derselbe Beutel 18 Stunden ausgepumpt verblieb, fanden sich nachher 41,6 Cubikcent. Luft darin, welche 40,3 Proc. Sauerstoff enthielten und sich in der Höhlung des Beutels angesammelt hatten; Thermometer ungefähr 20° C.

Aus einem größern Beutel von ähnlich dünner Kautschuckplatte, welcher eine Oberfläche von 640 Quadratzoll hatte und mit zehn bis zwölf Unzen Sägespännen ausge-weitet war, wurden in einer Stunde 21,35 Cubikcentim. dialysirter Luft erhalten; Barometer 761^{mm}, Therm. 19°,5 C. Diese Luft bestand aus

Sauerstoff	41,80
Kohlensäure	0,94
Stickstoff	57,26
	<hr/> 100,00.

Es scheint demnach nicht, daß die größere Dicke der Kautschuckwand das Sauerstoffverhältniß in der dialysirten Luft zu erhöhen strebt, während die Dicke den Durchgang verhältnißmäßig verlangsamt. Der Sauerstoff scheint bei 20° C. das Verhältniß von 41,6 auf 58,4 Stickstoff zu erreichen, dasselbe aber nie zu überschreiten.

Das dicke Kautschuck macht das Verhalten der Kohlensäure der Luft recht sichtbar. Der geringe Antheil die-

ses Gases in der Atmosphäre wird wahrscheinlich in allen Versuchen mit der Kautschuckscheidewand, wie dünn sie auch sey, vermehrt, und es liegen Beobachtungen vor, wonach sie in einem kleinen und ziemlich ausgefüllten Raum, so ansteigen kann, daß sie das Entflammen von glimmendem Holz durch den Sauerstoff unterdrückt. Aber Kautschuck scheint auch das Vermögen zu haben aus der atmosphärischen Luft allmählich etwa ein $\frac{1}{2}$ Proc. von seinem Volumen an Kohlensäure in sich aufnehmen zu können, welche dann, wenn sie in der dicken Platte angehäuft ist, von den andern aufgesogenen Gasen bei dem dialytischen Versuch wieder weiter getrieben wird.

4) Dünne Kautschuckballons.

Diese kleinen Ballons eigneten sich für den Durchgang der Luft in ein Vacuum besonders, wenn sie mit gesiebten Sägespännen durch einen Trichter gefüllt wurden, was einige Geschicklichkeit erforderte. War der Ballon über die Sägespäne, die im Innern eine Kugel bildeten, zusammengefallen, so hatten die Seiten des Kautschucks, das nicht vulkanisirt war, noch immer eine Dicke von etwa ein Funzigstel eines Millimeters. Eine solche Kugel, deren Kautschuck ursprünglich 0,76 Grm. wog, besaß nach dem Auspumpen der Luft noch 95^{mm} Durchmesser. Sie nahm im luftleeren Zustand 19,6 Cubikcentim. dialysirter Luft in 41 Minuten auf; Barom. 759^{mm}; Therm. 19° C. Diese Luft enthielt 41,32 Proc. Sauerstoff. Die Oberfläche der Kugel betrug 0,0283 Quadratmeter, und es wurden 0,48 Cubikcentim. Luft in der Minute dialysirt, was für das Quadratmeter Oberfläche einen Durchgang von 16,9 Cubikcentim. in jeder Minute giebt. Der Durchgang ist also ungefähr funfzigmal so schnell als durch eine Kautschuckplatte von 1^{mm} Dicke, während der hohe Gehalt an Sauerstoff im Ganzen derselbe bleibt. Eine derartige Kugel dialysirte die Luft in derselben Weise länger als einen Monat, wenn sie vor Beschädigung bewahrt wurde.

Drei solcher Kugeln, deren jede 23 Unzen gesiebter

Sägespähne enthielt, wurden, um sie gemeinsam wirken zu lassen, mit drei abwärtsgehenden Zweigen einer horizontalen Glasröhre verbunden. Diese stand an dem einen Ende mit einer gewöhnlichen Luftpumpe in Verbindung, welche nach 30 bis 40 Kolbenzügen ein gutes Vacuum erzeugte, während das andere Ende der horizontalen Glasröhre an einen guten Sprengel'schen Apparat von der bedeutendsten zulässigen Gröfse, gefertigt von Elliot am Strand, befestigt war. Es zeigte sich indeß, daß die dialysirte Luft schneller eintrat, als sie durch einen einzigen Sprengel'schen Apparat ausgezogen werden konnte, nämlich 5 Cubikcentim. in der Minute; Therm. etwa 20° C. Die dialysirte Luft enthielt 40,5 Proc. Sauerstoff.

Die größte Menge dialysirter Luft pro Quadratmeter wurde mittelst eines Kautschuckbeutels erhalten, welcher größer als gewöhnlich war und 1,55 Grm. wog. Nach dem Füllen mit Sägespähnen und Auspumpen hatte er noch einen Durchmesser von 143^{mm} , und somit eine Oberfläche von 0,0642 Quadratmeter. Die Luft, welche durchging, betrug in 10 Minuten 17,05 Cubikcentim.; Therm. ungefähr 20° . Diese Luft gab 40,7 Proc. Sauerstoff. Für das Quadratmeter Oberfläche ist dies ein Durchgang von 26,5 Cubikcentim. in der Minute, der größte, der bisjetzt beobachtet ist.

In der dünnen durchscheinenden Hülle des kleinen Kautschuckballons haben wir eine Colloïds substanz in der günstigsten Form, die seither für die Dialyse gemischter Gase angewandt ist, aber immer ist noch viel Raum für die Verbesserung der Anwendungsweise dieser dünnen Scheidewand. Die Kugeln sind in Folge ihrer Elasticität geneigt bei der erwähnten Operation, wenn sie mit Sägespähnen gefüllt werden, sich beträchtlich zusammen zu ziehen; ihre Wände werden dadurch dicker und weniger schnell durchdringbar. Ein Verfahren die Elasticität der Membran zu zerstören, wenn sie im dünnsten Zustand sich befindet, so daß der Ballon aufgeschnitten werden kann ohne daß die Membran beim Ausbreiten zusammenschrumpft, würde über-

aus nützlich seyn. Statt abzubangen von der innern Stütze durch Sägespähne würde man die Membran dann über ein passenderes Gerüst spannen können, über einen dünnen porösen Körper, wie unglasirte Thonwaare, selbst über Filz oder ungeleimtes Papier von verschiedener Dicke, welches man durch ein leichtes Gestell so stützt, daß sich eine luftleer zu machende Höhlung bildet. Möchte die Aufmerksamkeit der Kautschuckfabrikanten mit Erfolg auf die Anfertigung und geeignete Unterstützung der möglichst dünnen Scheidewände aus diesem Material gerichtet seyn.

Der Kautschuckfirnifs, welcher beim Trocknen die beste Scheidewand zu geben schien, war eine Lösung von Kautschuck in seinem 200fachen Gewicht Chloroform. Von diesem Firnifs waren vier oder fünf Lagen erforderlich um auf der Oberfläche von Holz oder unglasirter Thonwaare eine luftdichte Hülle zu bilden. Die Haut schien die Dicke der Kautschuckballons zu übertreffen, und dialysirte die Luft weniger schnell. Ein besseres Resultat dürfte von den Händen erfahrener Fabrikanten erwartet werden.

Die dünne Haut der Kautschuckballons wurde über die Enden von Glasröhren gespannt, die mit einer porösen Gypsplatte verschlossen waren, desgleichen über die Mündung kleiner Glaskolben oder Osmometer, welche eine Scheibe von porösem Holz oder unglasirtem Thonzeug schloß, die eine Oberfläche von 0,01 Quadratmeter hatte. Die Ballonmembran konnte nur doppelt angewandt werden; als aber der Ueherzug sorgfältig an das Glas gebunden und an den Rändern mit geschmolzener Guttapercha festgekittet war, rifs die äußere Hülle auf, so daß nur eine einfache Schicht als dialytische Scheidewand blieb. Ein Kolben der beschriebenen Art durch die Sprengel'sche Pumpe luftleer gemacht, gab in zwei Stunden 16,36 Cubikcentim. dialysirte Luft, welche bei der Analyse 41,3 Proc. Sauerstoff hatte; Therm. 23° C. In den folgenden 2 Stunden wurden 17,35 Cubikcentim. Luft erhalten mit 42,6 Proc. Sauerstoff. Der letzte Versuch giebt für das

Quadratmeter Oberfläche 14,46 Cubikcentim. in der Minute.

5) Seidenzeug auf einer Seite mit Kautschuckfirnis und schwach vulkanisirt.

Es ist dies ein dünnes aber dichtes Seidenfabrikat viel zu wasserdichten Kleidern verwendet, auch wird es entsprechend gefärbt zur Anfertigung künstlicher Blumen und zu anderen Zwecken gebraucht. Das Seidenzeug ist von einfacher Dicke und der Kautschucküberzug, der eine schwarze Farbe hat, befindet sich nur auf einer Seite. Den gewöhnlichen Kattunfabrikaten, welche doppelt und mit ihren gefirnissten Seiten aufeinander gepreßt sind, ist dies Material bei weitem vorzuziehen, da man sich viel mehr darauf verlassen kann, daß es fest und porenfrei ist, als beim »wasserdichten« Kattunzeug. Indes muß auch das seidene Zeug stets geprüft werden, indem man die dadurch dialysirte Luft untersucht; fällt der Sauerstoffgehalt derselben unter 40 Proc., so ist die Seide an einer oder mehreren Stellen undicht, und es lassen sich diese Stellen meistentheils auffinden, wenn man die Seide mit einem Schwamm auf der einen Seite naß macht, und auf der andern nachsieht, wo das durchgegangene Wasser einen Fleck verursacht hat. Die fehlerhafte Stelle kann dann durch eine kleine Scheibe von plattenförmigem Kautschuck, die man heiß aufdrückt, bedeckt werden. Obwohl diese gefirnisste Seide nicht die schnellste dialytische Wirkung besitzt, so ist sie doch beim Gebrauch bequemer als irgend eine der bisher versuchten Scheidewände.

Die gefirnisste Seide wurde über eine als Stütze dienende poröse Thonscheibe gespannt, welche eine kleine Glasglocke (oder ein Osmometer) verschloß, deren Mündung den hundertsten Theil eines Quadratmeters einnahm. Es wurden damit in einer Stunde 10 Cubikcentim. dialysirter Luft erhalten, worin sich 42,2 Proc. Sauerstoff befanden; Barom. 767^{mm}, Therm. 23^o,5 C. Für ein Quadrat-

meter ist dies ein Durchgang von 2,77 Cubikcentim. Luft in der Minute.

Aus derselben gefirniften Seide wurde ein kleiner für Versuche zweckmäßiger Beutel verfertigt, der 0,53 Meter Länge, 0,27 Meter Breite und demnach 0,143 Quadratmeter Oberfläche hatte; die Firnisseite war nach innen gekehrt. Zur Ausfüllung des Beutels wurde in die Falten der Seide doppeltes gewöhnliches Filztuch oder ein Stück Watte gelegt. Eine federdicke Glasröhre ging einige Zoll tief in den Beutel hinein, trat aber soweit aus demselben heraus, daß sie mittelst eines dicht schließenden Rohrs von französischem Kautschuck mit einer Sprengel'schen Pumpe verbunden werden konnte, wie in der Figur S. 564 dargestellt ist. Die Ränder des Seidenzeugs waren ringsherum 10^{mm} tief mit Kautschuckfirnis zusammengeklebt, so daß der Beutel dicht schloß, auch war dafür gesorgt, daß die Glasröhre gut mit den Rändern des Beutels verkittet war. Im luftleeren Zustand war der seidene Beutel flach und fühlte sich hart an wie Kartenpappe. Dieser Luftdialyser läßt sich noch verbessern, wenn man zwischen Beutel und Pumpe eine starke Flasche von ein oder zwei Liter Inhalt einschaltet, so daß beide zu gleicher Zeit ausgepumpt werden. Die Flasche muß so stark seyn, daß sie den ganzen Druck der Atmosphäre aushalten kann ohne zu zerbrechen. Eine Hülfpumpe kann hier, wo der zu entleerende Raum groß ist, zu Anfang nicht wohl entbehrt werden, gegen das Ende kommt dann die Sprengel'sche Pumpe in Thätigkeit. Der durch die luftleere Flasche und durch die in den Beutel gesteckte Watte erlangte Vortheil besteht darin, daß sie ein Magazin bilden, worin die in mehreren Stunden oder einem ganzen Tag dialysirte Luft sich ansammeln kann, woraus sie dann später für die Untersuchung sich schnell durch die Sprengel'sche Röhre herausziehen läßt. Ein enges Probirglas, das mit dem Daumen zu verschließen ist, wird zur Aufnahme von 5 oder 6 Cubikcentim. benutzt, um das Entflammen eines Holzspahnes in der sauerstoffreichen Luft zu beobachten. Wenn

der Sauerstoffgehalt unter 33 Proc. ist, so wird das Holz nicht entflammt; allein bei der gewöhnlichen Wirkung dieses Dialysers wird der Sauerstoff selten unter 40 Proc. gefunden. Das beste Resultat erhält man, wenn das Auspumpen bis auf einen halben Zoll Barometerstand stattgefunden hat. Ist der Druck nur bis auf eine halbe oder ein drittel Atmosphäre gefallen, so wird der Sauerstoffgehalt um 2 oder 3 Proc. geringer.

Der Einfluß von Hitze und Kälte auf die Durchdringung des Kautschucks ist beträchtlich, wie dies bereits dargelegt ist. Mit dem beschriebenen dialysirenden Beutel wurden ohne Einschaltung einer Flasche in zwei aufeinander folgenden Versuchen binnen 20 Minuten 6,35 und 6,57 Cubikcentim. erhalten; Barom. 760^{mm}; Therm. 20°. Dies macht auf ein Quadratmeter 2,22 und 2,29, im Mittel 2,25 Cubikcentim. in der Minute. Der Sauerstoffgehalt war beim ersten Versuch 42,5 und beim zweiten 41,66 Proc.

Wurde derselbe dialysirende Beutel in einer Temperatur von 60° C. erhalten, so betrug das angesammelte Luftvolumen in 7 Minuten 6,22 und 7,06 Cubikcentim., woraus sich für das Quadratmeter 6,21 und 7,05, durchschnittlich 6,65 Cubikcentim. in der Minute ergeben. Der Luftdurchgang durch Kautschuck ist also bei 60° fast genau dreimal so groß als bei 20° C.

Befand sich dagegen der dialysirende Beutel in einer Umgebung von Eis und Salz auf 4° C., so wurden jetzt in 72 Minuten 5,78 und 5,77 Cubikcentim. Luft erhalten, also für das Quadratmeter und eine Minute 0,56 Cubikcentim.; mithin erscheint der Durchgang durch Kautschuck bei 4° viermal langsamer als bei 20° C. Gleichzeitig wuchs das Sauerstoffverhältniß in der dialysirten Luft. In den beiden bei 4° C. gesammelten Luftmengen fanden sich 46,75 und 47,43 Proc. Sauerstoff. Die Zunahme des Sauerstoffs bei niedriger Temperatur wurde auch durch andere Versuche bestätigt, allein es zeigte sich zugleich, daß das Kautschuck in geringem Maasse porös wurde, wenn es einige Stunden auf ungefähr 0° gehalten wurde. Das Kaut-

schuck liefs dann Luft durch, welche nicht mehr als 28 oder selbst 23 Proc. Sauerstoff enthielt, und dem Volumen nach stets sehr wenig betrug. Durch die Kälte wird das Kautschuck starr, wirkt nun schwach wie eine poröse Substanz, so dafs eine geringe Gasdiffusion durch seine Substanz hindurch stattfindet. Dieser Zustand, der in niedriger Temperatur beim Kautschuck zufällig ist, scheint bei dem härtern Material der Guttapercha bei 20° C. und selbst höheren Temperaturen constant zu seyn.

Ein grosser Beutel aus gefirnifster Seide von 1,672 Quadratmeter (2 Quadratellen) erwies sich noch passender, ging jedoch über die Leistungsfähigkeit der grössten Sprengel'schen Pumpe hinaus. Er lieferte in 8 Minuten ohne eine Sammelflasche 22, 21,55 und 21,5, im Mittel 21,68 Cubikcentim., demnach in einer Minute 2,71 Cubikcentim. oder auf das Quadratmeter berechnet 1,62 Cubikcentim. pro Minute. Der Ertrag würde noch um die Hälfte gröfser ausgefallen seyn, wenn die dialysirte Luft hätte von der Pumpe bewältigt werden können. Der Sauerstoffgehalt des ersten und letzten Versuchs betrug resp. 41,89 und 41,85 Proc.

Das gewöhnliche Verhältnifs des Sauerstoffs in der durch Kautschuck dialysirten Luft ergibt sich auf ungefähr 41,6 Proc., und sie kann betrachtet werden als eine atmosphärische Luft, welche der Hälfte ihres gewöhnlichen Gehalts an Stickstoff beraubt ist. Eine einzige Luftdialyse bringt daher den Experimentator schon um den halben Weg von Luft zum reinen Sauerstoff als dem letzten Ziele vorwärts; eine zweite Dialyse würde jedoch nicht ebenso viel fördern, weil sie nur die Hälfte des nach der ersten Operation noch rückständigen Stickstoffs fort nähme, eine dritte Dialyse die Hälfte des von der zweiten Operation gebliebenen Stickstoffs, und so weiter würde jeder Schritt in der Concentration des Sauerstoffs wohl mit einer gröfseren Ausbeute als der letzte gethan werden, aber das beste erreichbare Ziel nur eine gute Annäherung seyn. Das praktische Problem, auf welches der Luftdialyser führt, ist nun die Mittel zu erlangen, durch welche der Stickstoffgehalt der Luft

fortdauernd auf die Hälfte reducirt wird, und dieselben auf bestimmte nützliche Zwecke anzuwenden.

6) Durchseihung der Luft durch Guttapercha und andere Scheidewände.

Dünne durchscheinende Stoffe von einem als luft- und wasserdicht bezeichneten Material sind häufig in Gebrauch; dasselbe wird oft als aus Kautschuck bestehend angegeben, es scheint jedoch eine Grundlage von Guttapercha zu haben, welche wahrscheinlich durch ein trocknendes Oel erweicht ist. Wegen seiner Weichheit und Dünne schien dieser Stoff von Guttapercha viel zu versprechen, allein bei irgend einer bedeutenderen Fläche möchte er nicht frei von kleinen Oeffnungen seyn. Wurde mit einem kleinen guten Stück experimentirt, so filtrirte die Luft sehr langsam durch. In einem Diffusimeterrohr von 1,3 Meter Länge und 20^{mm} Durchmesser, das am Ende mit dieser durch Gyps gestützten Scheidewand verschlossen war, fiel die Quecksilbersäule von 28,7 auf 22,625 Zoll in 16½ Stunde; das eingedrungene über dem Quecksilber befindliche Gas maafs 13,54 Cubikcentim., dessen Zusammensetzung sich zu 20,2 Sauerstoff und 79,8 Stickstoff ergab, ein Beweis, daß die Luft durch Gasdiffusion eingetreten war. Die Substanz ist in der That hinreichend porös, um den langsamen Durchgang der Gasmolectüle zu gestatten.

Als dialytische Scheidewände sind auch Ueberzüge von Gelatine und trocknendem Oel versucht worden, aber bisjetzt ohne merkliches Ergebnifs.

Theil II. — Wirkung metallischer Scheidewände
in der Rothglühhitze.

Der überraschende Durchgang von Gasen durch die homogene Substanz einer Platte von gegossenem Platin oder Eisen in der Rothgluth, welcher kürzlich von den HH. St. Claire Deville und Troost entdeckt ist, könnte sich möglicherweise ähnlich verhalten wie das Durchdringen der Gase durch die Kautschuckwand. Es muß freilich zugestanden werden, daß eine Hypothese, wie die der Li-

quefaction, sich nur im Allgemeinen und in etwas unbestimmter Weise anwenden läßt auf so flüchtige und elastische Körper, wie die Gase in hoher Temperatur seyn müssen, und zumal der Wasserstoff. Indessen kann irgend ein Grad von absorbirender und flüssigmachender Kraft einer weichen oder flüssigen Substanz, in welcherlei Umständen dieselbe sich auch befinden mag, kaum abgesprochen werden, wenn wir eine so klare Thatsache vor uns haben, wie das Festhalten von 18 bis 20 Volumen Sauerstoff von geschmolzenem Silber in der Rothglühhitze. Es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß die Neigung der Gase flüssig zu werden, wie sehr sie auch durch die Temperatur sich verringert, doch eine zu wesentliche Eigenschaft der Materie ist, um jemals gänzlich verloren zu gehen.

Eine geringe Ueberlegung zeigt auch, daß die Absorption von Gas durch eine Flüssigkeit oder eine Colloidsubstanz nicht einfach ein physikalischer Vorgang ist. Die Absorption scheint eine gewisse Beziehung in der Zusammensetzung zu erfordern, wie da, wo Gas und Flüssigkeit beide Kohlenhydrate sind, und die Verwandtschaft oder Anziehung der Lösung gleichfalls ins Spiel kommen kann. Sollte nicht auch eine derartige Analogie zwischen Wasserstoff und den flüssigen oder colloidalen Körpern aus der Klasse der Metalle bestehen?

Was nun die Poren einer festen Masse betrifft, so dringen Flüssigkeiten wahrscheinlich leichter durch dieselben als Gase, denn erstere adhären oft an festen Körpern, wo die Gase sich durchaus abstossend verhalten. Ein ganz geringer Grad von Porosität ist nur anzunehmen, und der Körper läßt eine Flüssigkeit zu, kann aber undurchdringlich seyn für ein Gas, selbst für dessen moleculare Diffusionsbewegung.

Endlich haben wir eine kühne und originelle Vermuthung von Hrn. Deville bei Erläuterung seiner eigenen Beobachtungen erhalten; dieselbe ist klar in folgender aus Hrn. Deville's letzter Publication über diesen Gegenstand

genommenen Stelle ausgedrückt: »Die Durchdringbarkeit der Materie ist von sehr verschiedener Natur in den homogenen Körpern, wie Eisen und Platin, und in den mehr oder minder ungleichartigen Massen, die wie Tiegelthon oder Graphit durch Brennen oder Pressen miteinander vereinigt sind, und deren sich Hr. Graham bei seinen merkwürdigen Versuchen bedient hat. Bei den Metallen entspringt die Porosität aus der Erweiterung, welche die Hitze den moleculären Zwischenräumen giebt; sie steht in Beziehung zu der Form der Molecüle, welche man immer regelmäsig annehmen kann, und zu deren Anordnung, welche die Spaltbarkeit oder die Flächen des leichten Bruches in den krystallisirten Massen bestimmt. Dieser moleculare Zwischenraum ist es, welcher in den reinen und geschmolzenen Metallen das Phänomen der Porosität mit auffallender Deutlichkeit hervorbringt, welches Phänomen zugleich hoffen läßt, daß man werde die Entfernung der Molecüle in den festen Körpern bei hohen Temperaturen berechnen können, wenn die Gase in dieselben eintreten«.

Eine neue Art von Porosität wird also in den Metallen angenommen, die einen höheren Grad von Kleinheit besitzt als die Porosität des Graphits und der Thonwaare; es ist eine moleculare Porosität einzig und allein von der Ausdehnung herrührend. Die intermoleculare Porosität von Platin und Eisen ist nicht ausreichend einem Gas bei niederen Temperaturen irgend einen Durchgang zu gestatten, sie wird aber nach Hrn. Deville's Annahme durch die ausdehnende Kraft der Wärme in den Metallen entwickelt, und merklich in der Glühhitze. Wenn diese Art von Porosität besteht, so ist wohl zu erwarten, daß sie Licht wirft auf die Entfernungen der Molecüle fester Körper in hohen Temperaturen, sobald Gase durch dieselben dringen. Der schnelle Durchgang einiger Gase durch Platin, namentlich des Wasserstoffgases, und die schwierige Durchlassung anderer machen solche Ansichten über die Molecüle sehr beachtenswerth.

Der Durchgang des Wasserstoffs durch erhitztes Platin

erscheint in seiner einfachsten Gestalt, wenn das Gas genöthigt wird seinen Weg durch das Metall in den leeren Raum zu nehmen. Hr. Deville's Versuch¹⁾, bei welchem eine mit Stickstoff gefüllte Platinröhre in eine weite mit Wasserstoff angefüllte Porcellanröhre gebracht war, wurde auf die Art abgeändert, daß die an dem einen Ende verschlossene Platinröhre mit dem andern offenen Ende mit der Sprengel'schen Pumpe in Verbindung gesetzt wurde, so daß ein Vacuum an die Stelle des Stickstoffs trat. Es war dann leicht zu beobachten, daß sich in der Platinröhre bei gewöhnlicher Temperatur stundenlang ein Vacuum erhielt, wenn das äußere in dem ringförmigen Zwischenraum der Porcellan- und Platinröhre befindliche Gas atmosphärische Luft oder Wasserstoff war. Als die Röhren durch einen Ofen gelegt wurden und man diesen heizte, blieb das Vacuum, so lange Luft auf der Außenseite des Platins circulirte, ungeändert und selbst dann noch, als die Temperatur der Röhren auf helle Rothgluth stieg. Wurde dagegen trocknes Wasserstoffgas durch den erwähnten ringförmigen Raum getrieben, so begann das Platin, welches sich bei allen Temperaturen unter dunkler Rothgluth undurchdringlich verhielt, Wasserstoff in das Vacuum durchzulassen, sobald die äußere Porcellanröhre sichtlich roth glühte. In sieben Minuten lieferte die Sprengel'sche Pumpe jetzt 15,47 Cubikcentim. Gas, wovon 15,27 Cubikcentim. durch Verpuffung mit Sauerstoff als Wasserstoff sich auswiesen.

Bei Wiederholung des letzten Versuchs wurde wiederum durch Schwefelsäure getrocknetes Wasserstoffgas in großer Menge um die Außenseite des Platins geleitet. Nachdem das Vacuum in der Platinröhre hergestellt war, betrug das Gas, welches die Sprengel'sche Pumpe in der Kälte während eines Zeitraums von 40 Minuten lieferte, nicht mehr als eine Blase von der Größe eines Stecknadelknopfs, zugleich ein Beweis von der Dichte des

1) *Comptes rendus* Vol. LVII, p. 975.

Apparats. Während nun die Sprengel'sche Pumpe in Thätigkeit blieb, wurden die Röhren rothglühend gemacht und dann allmählich der Weisgluth genähert; das immer nach je 5 Minuten erhaltene Gas betrug 13; 15,5; 17,4; 16,9; 18,6 Cubikeentim., sowie die Temperatur stieg. Diese Volumina sind auf 20° C. und 760^{mm} reducirt. Die letzte Beobachtung giebt einen Durchgang von 3,72 Cubikcentim. Wasserstoff in der Minute. Die angewandte Platinröhre war nicht durch Löthung zusammengefügt, sondern aus einer Platinmasse gezogen, welche durch Schmelzung vereinigt war, ähnlich dem von Hrn. Deville gebrauchten Rohre. Sie war 0,812 Meter lang (32 Zoll), 1,1^{mm} dick und hatte einen inneren Durchmesser von 12^{mm}; es war aber nur ein Theil von etwa 200^{mm} (8 Zoll) von der Röhre in dem Ofen rothglühend, die innere erhitzte Fläche hat daher eine Ausdehnung von 0,0076 Quadratmeter, so daß ein Quadratmeter des erhitzten Platins in der Minute 489,2 Cubikcentim. Wasserstoff giebt. Diefs Resultat gestattet einen Vergleich mit dem Durchgang von Gasen durch eine Kautschuckscheidewand. Unter den günstigsten Umständen, wo die dünne Membran eines Kautschuckballoons angewandt wurde, betrug der Luftdurchgang in das Vacuum 26,5 Cubikcentim. für das Quadratmeter und die Minute. Der Durchgang des Wasserstoffs kann 4,8 mal so schnell angenommen werden als der von atmosphärischer Luft, oder auf 127,2 Cubikcentim. in der Minute. Während aber die Dicke der Platinwand 1,1^{mm} war, betrug die der Kautschuckhaut nur den 70sten Theil eines Millimeters. Hiernach erhalten wir schliesslich als Durchgang des Wasserstoffgases in 1 Minute durch eine Scheidewand von 1 Quadratmeter:

durch Kautschuck 0,014^{mm} dick; 127,2 Cubikcentim. bei 20° C.

durch Platin 1,1^{mm} dick; 489,2 Cubikcentim. bei heller Rothgluth.

Schreibt man den Durchgang des Wasserstoffs durch beide Scheidewände derselben Triebkraft zu, muß da nicht die un-

geheure Ueberlegenheit der Platinwand mit ihrer ungleich höheren Temperatur in Beziehung gesetzt werden?

Es war nun interessant vom Wasserstoff auf den Durchgang anderer Gase durch erhitztes Platin überzugehen. Die Versuche wurden alle auf dieselbe Weise und bei heller Rothgluth gemacht; die Temperatur war nahe derjenigen, bei welcher die Elemente von Wasser und Kohlensäure theilweise zersetzt werden.

Sauerstoff und Stickstoff. — Als Repräsentant beider Gase kann die atmosphärische Luft genommen werden, die durch den ringförmigen Raum zwischen beiden Röhren geleitet, während wie gewöhnlich das innere Platinrohr luftleer erhalten wurde. Das in einer Stunde bei beständiger Thätigkeit der Sprengel'schen Pumpe erhaltene Gas betrug nur 0,3 Cubikcentim.; Wasserstoff würde in derselben Zeit 211 Cubikcentim. gegeben haben. Es wird in der That sehr zweifelhaft, ob der winzige Bruchtheil eines Centimeters Gas überhaupt durch das Platin gegangen ist; ein Theil, wenn nicht das Ganze, dürfte durch die Verbindungsstellen des Apparates eingedrungen seyn. Platin kann somit nicht merklich weder von Sauerstoff noch Stickstoff, selbst bei voller Rothgluth, durchdringbar seyn.

Kohlensäure. — Dieses Gas wurde aus einer Flasche, worin sich Marmor befand, mittelst reiner Chlorwasserstoffsäure entwickelt, dann mit Wasser gewaschen und auf seinem Weg zu dem äußeren Porcellanrohr durch Schwefelsäure getrocknet. In einer Stunde lieferte die innere Platinröhre nur $\frac{3}{10}$ eines Cubikcentimeters Gas, wovon ein unbestimmbar kleiner Theil von Barytwasser niedergeschlagen wurde, und Kohlensäure zu seyn schien. Der Durchgang der Kohlensäure ist also bei voller Rothgluth unberechenbar klein.

Chlor. — Dasselbe wurde langsam aus einer Glasflasche, worin Mangansuperoxyd und Chlorwasserstoffsäure enthalten waren, entwickelt, mit Wasser gewaschen, in Schwefelsäure getrocknet und wie gewöhnlich in das Porcellanrohr geleitet, so daß es in den ringförmigen Raum zwischen

beiden Röhren gelangte. Eine kleine Röhre mit gelöschtem Kalk wurde zwischen das Ende der Platinröhre und die Sprengel'sche Pumpe gebracht, um das Chlor, wenn solches durch das Platin dringen sollte, zu absorbiren. Nachdem die Röhre eine Stunde lang erhitzt worden war, wurde der Kalk auf Chlor geprüft, aber keine Spur davon in demselben gefunden. Eine kleine Menge Gas, wahrscheinlich Luft, im Betrag von 0,15 Cubikcentim. hatte sich während der Zeit angesammelt. Platin wird daher in Rothglühhitze von Chlor nicht merklich durchdrungen.

Chlorwasserstoffsäure, über Schwefelsäure getrocknet, wurde eine Stunde durch das Porcellanrohr geleitet; es wurde 0,5 Cubikcentim. Gas aus der Platinröhre erhalten, das aber weder Chlorwasserstoffsäure noch freien Wasserstoff enthielt. Glühendes Platin wird also von Chlorwasserstoffsäure nicht durchdrungen, auch scheint es nicht, daß die Elemente dieses Gases bei der Temperatur des Versuchs zerlegt werden.

Wasserdampf. — Ein Dampfstrom wurde eine Stunde lang durch das Porcellanrohr getrieben, und während dieser Zeit ein halbes Cubikcentim. Gas aus der Platinröhre gewonnen, welches keinen Wasserstoff enthielt. Hierin liegt kein Beweis für den Durchgang des Wasserdampfs durch das Platin oder für seine Zersetzung.

Ammoniak. — Dieses Gas schien in beträchtlicher Menge beim Durchgang durch den heißen ringförmigen Raum zersetzt zu werden, da gleichzeitig freies Wasserstoffgas durch das glühende Platin ging, und in dem Gas der Platinröhre liefs sich auch nicht eine Spur von unzersetzttem Ammoniak finden, obgleich dasselbe in reichem Maasse zugeführt wurde. War die Ammoniakentwicklung langsam, so belief sich die Menge des in die Platinröhre eingedrungenen Wasserstoffs auf 16,4 Cubikcentim. in 5 Minuten, oder war nahe ebenso groß, wie wenn reines Wasserstoffgas durch den Ringraum geleitet wäre. Hiernach scheint Ammoniak unfähig zu seyn glühendes Platin zu durchdringen.

Kohlengas. — Als Kohlengas durch die Porcellanröhre

ging, kamen in den einander folgenden Perioden von je 20 Minuten die nachstehenden Mengen Wasserstoff aus dem Platin = 13,3; 5,2 und 8,8 Cubikcentim. Die erste Portion brachte nach der Verpuffung mit Sauerstoff und erfolgter Condensation in Barytwasser keine Trübung hervor; die 13,3 Cubikcentim. enthielten 13,16 Wasserstoff. Das durchgegangene Gas scheint demnach nur freier Wasserstoff zu seyn, und keine Kohlenstoffverbindung des Kohlengases im Stande das Platin zu durchdringen. Es läßt sich hieraus schließen, daß auch *Kohlenoxydgas*, *Sumpfgas* und *ölbildendes Gas*, die sämmtlich im Kohlengas vertreten sind, ebenfalls nicht durchgehen.

Schwefelwasserstoff. — Derselbe wurde aus Schwefelantimon und Chlorwasserstoffsäure dargestellt, gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, und dann durch die Porcellanröhre geleitet. Der Schwefelwasserstoff zersetzt sich hierbei fast vollständig in Schwefel und Wasserstoff, und von dem letzteren gehen 9 Cubikcentim. in 5 Minuten durch das Platin; auch dürfte eine Spur von Schwefelwasserstoff durchgedrungen seyn, da das Quecksilber der Sprengel'schen Röhre ein wenig angelaufen war, nur liefs sich dieses in dem angesammelten Wasserstoff nicht nachweisen. Mithin scheint auch das Schwefelwasserstoffgas in die Classe der nicht durchdringenden Gase zu gehören. Das Resultat ist also:

- I. Gas fähig durch eine hell rothglühende 1,1^{mm} dicke Scheidewand von Platin zu gehen.

Wasserstoff

(211 Cubikcent. in der Stunde)

- II. Gase unfähig durch eine hell rothglühende 1,1^{mm} dicke Scheidewand von Platin zu gehen.

Sauerstoff	nicht 0,2 Cubikcent. in der Stunde					
Stickstoff	20	20	20	20	20	20
Chlor	20	20	20	20	20	20
Chlorwasserstoffsäure	20	20	20	20	20	20
Wasserdampf	20	20	20	20	20	20
Kohlensäure	20	20	20	20	20	20

Kohlenoxyd	nicht 0,2 Cubikcent. in der Stunde					
Sumpfgas (CH_4)	10	10	10	10	10	10
Oelbildendes Gas	10	10	10	10	10	10
Schwefelwasserstoffgas	10	10	10	10	10	10
Ammoniak	10	10	10	10	10	10

Es bleibt noch zu ermitteln, ob ein merklicher Durchgang von irgend einem dieser Gase durch eine Platinwand zu bewirken ist, wenn man die Dicke vermindert oder dieselbe Scheidewand auf eine bedeutend höhere Temperatur bringt. Eine Täuschung über das Eindringen wird bisweilen verursacht durch das Entweichen einer kleinen Menge Gas aus dem Platin selbst, namentlich von Kohlenoxyd und Wasserstoffgas, wie sich weiterhin ergeben wird. Die Durchdringung ist folglich niemals unzweideutig in der ersten oder zweiten Stunde, daß die Platinwand erhitzt wird.

Von den merkwürdigen Versuchen des Hrn. Deville wurde derjenige wiederholt, bei welchem aus dem Platinrohr ziemlich ebensoviel Wasserstoff zu entweichen scheint, als von diesem Gas aus einem Graphit-Diffusiometer entweichen würde; das Platinrohr war dabei angefüllt mit Wasserstoff, während das äußere Porcellanrohr atmosphärische Luft enthielt. Es wurde bei der höchsten Temperatur der Zufluß des Wasserstoffs abgesperrt, der auf der einen Seite in das Platinrohr eingetreten war, während das andere Ende dieses Rohres mit einer Barometerröhre in Verbindung blieb, welche in einen Behälter mit Quecksilber tauchte. Sogleich begann das Quecksilber in der eingetheilten Röhre zu steigen, da Wasserstoffgas nach außen durch die Wände des Platinrohrs drang, welches zuletzt fast luftleer durch das vollständige Entweichen des Wasserstoffgases wurde.

In der heißen Platinröhre Wasserstoff; außen Luft

Zeit	0 Minuten	0 ^{mm}	Höhe des Quecksilbers im Barometerrohr.		
10	115	do.	do.	do.	
20	245	do.	do.	do.	

In der heißen Platinröhre Wasserstoff; aufsen Luft.

Zeit 30 Minuten 400^{mm} Höhe des Quecksilbers im Barometerrohr.

40	535	do.	do.	do.
50	645	do.	do.	do.
60	710	do.	do.	do.

Das Barometer in der atmosphärischen Luft stand zu derselben Zeit auf 750^{mm}, die Spannung des rückständigen Gases betrug daher nicht mehr als 40^{mm} Quecksilber. Das Verhältniß der Gasvolumina ist hier zu Anfang und am Ende der Stunde 18,75:1, während es bei einem Diffusionsversuch von Wasserstoff in Luft 3,8:1 seyn würde. Uebrigens enthielt das in der Platinröhre noch rückständige Gas einen kleinen Theil Wasserstoff; mittelst der Sprengel'schen Pumpe aus der Platinröhre ausgezogen und geprüft, betrug der Rückstand 3,56 Cubikcent. und bestand aus:

Stickstoff	3,22 Cubikcent.
Wasserstoff	0,34
	<hr/> 3,56.

Der nutzbare Raum der Platinröhre war 113,1 Cubikcent. groß, und wenn die Röhre erhitzt wurde, so maafs das durch die Ausdehnung ausgetriebene Gas in der Kälte 39,5 Cubikcent., so dafs in dem heißen Platinrohr 73,6 Cubikcent. Gas, auf 20° C. und 760^{mm} Barom. berechnet, blieben. Bei diesen Versuchen wurde es nöthig befunden den innerhalb des Ofens gelegenen und heftig erhitzten Theil der Platinröhre mit Asbest auszufüllen, um sie zu stützen, und vor dem Zusammenfallen zu bewahren, wenn sie in der Glühhitze erweicht.

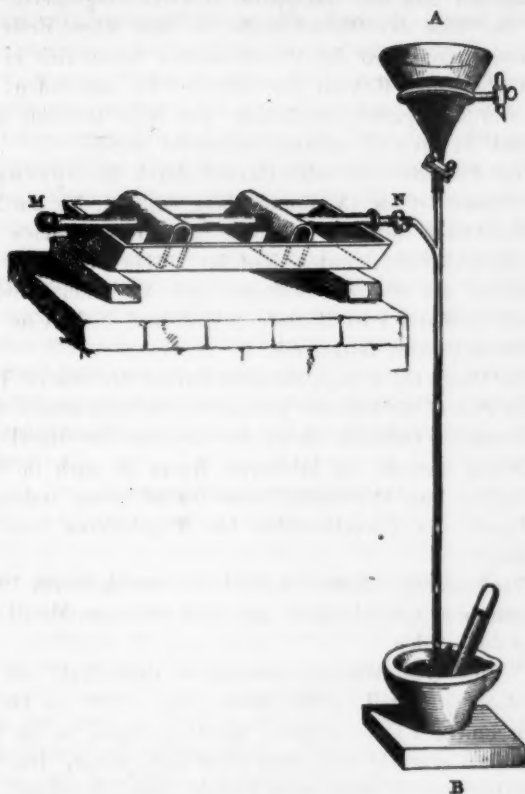
Es ist schwer zu sagen, woher die in dem Platinrohr gefundene kleine Menge Stickstoff von 3,22 Cubikcent. eigentlich herkommt; sie ist zu groß, um sie als eine Verunreinigung in dem ursprünglichen Wasserstoff oder als einen Zuflufs in das Vacuum durch mangelhafte Verbindungsstellen des Apparats anzusehen. Ihre Gegenwart führt auf die Frage, ob nicht das Stickgas, wenngleich es für

sich nicht durch Platin in das Vacuum dringen kann, dennoch dazu in geringem Maasse befähigt wird, wenn gleichzeitig Wasserstoffgas in entgegengesetzter Richtung durch das Platin wandert. Der in der Platinscheidewand befindliche flüssige oder gasförmige Wasserstoff würde so ein Ueberführungsmittel oder einen Kanal bilden, mit dessen Hülfe andere ähnliche Körper wie Stickstoff befähigt werden in geringer Menge vermöge Flüssigkeits- oder Gasdiffusion das Platin zu durchdringen.

Aufsaugung und Festhaltung des Wasserstoffs durch Platin. — Dem Durchgang eines Gases durch eine Colloidscheidewand geht nach den in dieser Abhandlung angenommenen Ansichten die Verdichtung des Gases in der Substanz der Scheidewand voran. Ist nun eine Platte von glühendem Platin im Stande Wasserstoffgas zu verdichten und flüssig zu machen? Der Gegenstand würde kaum eine experimentelle Untersuchung zulassen ohne die Benutzung desselben zweckdienlichen Luftschöpfers, welcher bei den nicht metallischen Colloiden angewendet wurde. Die Behandlung des Metalles geschah immer auf dieselbe Art, so daß die Beschreibung der Einzelheiten bei einem Versuch auf alle paßt ¹⁾.

Draht oder Blech von Platin wurde genommen, und zunächst durch Kochen in kaustischem Alkali und dann in destillirtem Wasser von allem anhaftenden Fett befreit. Hierauf wurde das Platin, gewöhnlich in Form von Draht, in eine Porcellanröhre *MN* (s. nebenstehende Figur) gebracht, welche innen und aussen glasirt, 0,55 Meter lang und im Durchmesser innen 23^{mm} weit war. Diese Röhre kann entweder in dem für organische Analysen gebrauchten Ofen oder dadurch, daß man sie mitten durch einen kleinen cylindrischen Ofen legt, erhitzt werden. Beide Enden der Porcellanröhre waren mit durchbohrten Korken versehen, welche mit geschmolzener Guttapercha verkittet wurden,

1) Platin absorbiert in dem Zustand von Platinschwarz 745 mal sein Volumen Sauerstoff. *Traité de Chimie gen. par MM. Pelouze et Frémy T. III, p 398.*



und deren jeder eine kleine federdicke Glasröhre enthielt. Diese Art von Destillationsapparat wurde an dem einen Ende *N* mit der Sprengel'schen Pumpe *AB* als dem Sauger und Weiterbeförderer des Gases mittelst guter nicht vulkanisirter Kautschuckröhren verbunden, das andere Ende *M* aber mit demjenigen Apparat, welcher trocknes Wasserstoffgas, atmosphärische Luft oder irgend ein anderes Gas lieferte. Durch einen Hahn bei *M* konnte die Röhre

geschlossen und der Gasapparat dadurch abgesperrt werden, so daß das Porcellanrohr an dem einen Ende geschlossen war. Statt der Porcellanröhre lassen sich in vielen Fällen auch Röhren aus hartem Glas anwenden, wie zu Verbrennungsanalysen dienen. Die Hitze brauchte nicht so stark zu seyn als anfangs vermuthet wurde.

Das Porcellanrohr wird hierauf durch die Sprengel'sche Pumpe 10 bis 15 Minuten lang entleert, bis die kleinen Gasblasen aufhören, welche das Rohr *AB* nach dem Quecksilberbehälter unten hinführt. Man versichert sich so zuerst des dichten Schlusses der Verbindungsstellen, hierauf wird das Porcellanrohr erhitzt und auch seine Undurchdringlichkeit festgestellt.

Das Platin nahm ungefähr zwei Drittel des innern Theiles der Porcellanröhre ein, welche angemessen erhitzt werden konnte. Offenbar bietet der Apparat die Mittel dar, das Platin sowohl im luftleeren Raum als auch in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder irgend einem andern in das Innere der Porcellanröhre bei *M* geleiteten Gase zu erhitzen.

Geschmolzenes Platin. Artikel aus verarbeitetem Platin scheinen jetzt ausschliesslich aus geschmolzenem Metall gefertigt zu werden.

1) Eine Quantität von gereinigtem Platindraht aus geschmolzenem Metall, 0,695 Meter lang; 4,1^{mm} im Durchmesser und 201 Grm. schwer, wurde gebogen, in die Porcellanröhre gebracht und diese dann ausgepumpt. Das Platin wurde zuerst allein eine Stunde hindurch erhitzt, um jedes natürlich anhaftende Gas auszutreiben, und dann trocknes Wasserstoffgas in die Porcellanröhre gelassen, welches aus reiner Schwefelsäure und aus reinem Zink entwickelt war. Das Wasserstoffgas strömte überaus reichlich in die Porcellanröhre ein, welche kirschroth glühte, worauf man die Temperatur langsam abnehmen liefs, ein Verfahren, welches sich der Absorption des Gases förderlich gezeigt hatte. Das Platin befand sich so etwa zwanzig Minuten in einer Wasserstoffatmosphäre bei einer Tem-

peratur, die theils über, theils unter dunkler Rothgluth lag, und mit der niederen Temperatur endigte. Nachdem das Feuer weggenommen und die Röhre abgekühlt war, liefs man Luft oder Stickgas durch dieselbe streichen, bis aller freie Wasserstoff aus dem Apparate ausgetrieben war.

Das geschlossene Rohr wurde dann in der Kälte ausgepumpt, es kam aber kein Wasserstoff dabei zum Vorschein. Während nun beständig das Platin in einem guten Vacuum blieb, wurde eine sehr langsam steigende Hitze wiederum angewandt und die Sprengel'sche Pumpe gehandhabt. Sogleich mit dem ersten Beginn des deutlichen Glühens begann sich Gas zu entwickeln. In einer Stunde, wo das Porcellanrohr rothglühend geworden war, hatten sich 2,12 Cubikcent. Gas gesammelt, wovon ungefähr ein Drittel in den ersten zehn Minuten erschienen war. Seine Zusammensetzung ergab sich aus der Verpuffung mit Sauerstoff zu

Wasserstoff 1,93 Kubikcent.

Stickstoff 0,19 „

Nimmt man das specifische Gewicht des Platindrahts zu 21,5, so ist das Volumen von 201 Grm. Metall 9,34 Cubikcent., demnach enthielt ein Volum an Gas reducirt auf die gewöhnliche Temperatur

0,207 Vol. Wasserstoff.

Das Platin hatte weder in seinem Glanz noch in irgend einer andern Beziehung durch sein Verhalten zum Wasserstoff eine merkliche Aenderung erfahren.

2) Dasselbe Stück Platindraht wurde zur vierfachen seiner ersten Länge ausgezogen und der Versuch mit Wasserstoff wiederholt. Im Verlauf einer Stunde, während welcher das Platin in Rothgluth gehalten wurde, gab es 1,8 Cubikcent. Gas ab, wovon 1,6 Cubikcent. Wasserstoff war, wonach ein Volumen Platin

0,171 Vol. Wasserstoff

enthalten hat; es ist also die Absorption des Wasserstoffs durch Vergrößerung der Oberfläche nicht gestiegen.

In zwei andern Versuchen mit demselben Platindraht betrug das von einem Volumen Platin zurückgehaltene Wasserstoffgas

3) 0,173 Cubikcent. Wasserstoff.

4) 0,128 " "

Hier zeigt sich deutlich ein Bestreben die Menge des aufgenommenen Wasserstoffgases zu verringern. Diese Versuche gewähren den Vortheil, daß sie sich mit den früheren Beobachtungen über die Durchdringung einer Platinscheidewand von Wasserstoffgas vergleichen lassen, da beide Draht und Röhre aus derselben Masse geschmolzenen Platins gezogen waren. Iridium war diesem Platin nicht zugesetzt, wie bisweilen geschieht, um die Elasticität des Metalls zu erhöhen. Die Absorption des Wasserstoffs ist klein, sie beträgt im Mittel aus den vier Versuchen 17 Procent von dem Volumen des Platins. Bei der Temperatur der dunklen Rothgluth, wo die Absorption beginnt, ist das Gas bedeutend, mindestens auf das Dreifache des oben angegebenen Volumens ausgedehnt, also ungefähr auf 51 Proc. oder die Hälfte vom Volumen des Platins. Es verdient erwogen zu werden, ob die Absorption von einem halben Volumen Gas ausreicht die wahrgenommene Durchdringung einer 1,1^{mm} dicken Metallscheidewand zu erklären. Die Thatsachen scheinen einen bejahenden Schluss zu begünstigen, wenngleich ihr Werth noch nicht ganz entscheidend zu erachten ist.

Es wird nothwendig in dem Platin eine neue Eigenschaft anzuerkennen, nämlich das Vermögen in der Rothglühhitze Wasserstoff zu absorbiren, und dieses Gas in einer Temperatur unter Rothgluth auf unbestimmte Zeit zurückzuhalten. Man kann hiervon als von einer Kraft Wasserstoff einzuschließen reden, und das Ergebniss die *Einschließung* des Wasserstoffs durch Platin nennen.

Die Versuche wurden auch auf Platin in anderen Zuständen ausgedehnt, wo es jedoch, wie bemerkt werden muß, nicht geschmolzen, sondern nur zusammengeschweisst auch nicht neuerdings verarbeitet war.

5) Von dem grauen pulverförmigen Platinschwamm, welcher aus Platinsalmiak dargestellt worden war, wurden 22,2 Grm. in dem Verbrennungsofen erhitzt, und dann eine halbe Stunde in trockenem Wasserstoffgas abkühlen gelassen, wie bei den vorangehenden Versuchen. Der Rechnung nach betrug das Volumen des Platins 1,032 Cubikcent. Es gab bei dem ersten Versuch mittelst Hitze und der Sprengel'schen Pumpe 2,2 Cubikcent. Gas, welches wie Wasserstoff brannte; bei einem zweiten Versuch gab das Platin in einer Stunde, wo es entleert zu seyn schien, 1,7 Cubikcent. Gas, welches gemäß der Verpuffung 1,52 Cubikcent. Wasserstoff und 0,18 Cubikcent. Stickstoff enthielt. Hiernach besitzt ein Volumen Platinschwamm die Fähigkeit: 1,48 Vol. Wasserstoff einzuschließen.

6) Verarbeitetes Platin, in Blechform von einem alten Tiegel, wurde, nachdem es gewaschen und geglüht war, dreimal hintereinander mit Wasserstoff getränkt; das Gewicht des Platins betrug 24,1 Grm. und sein Volumen 1,12 Cubikcent. In 75 Minuten lieferte es 4,19 Cubikcent. Gas, und in weiteren 30 Minuten noch 1,5 Cubikcent. zusammen 5,69 Cubikcent., wovon 4,94 Wasserstoff waren. Therm. $14^{\circ},2$; Barom. 760^{mm}. Nicht eine Spur von Kohlensäure wurde in dem Gas gefunden, weder vor noch nach der Verpuffung. Bei einem zweiten Versuch sammelten sich in einer Stunde 5,12 Cubikcent. Gas an, wovon 4,4 Wasserstoff waren; und endlich 3,76 Cubikcent, in einer Stunde, worin sich 3,42 Wasserstoff befanden. Demnach waren von einem Volumen verarbeiteten Platin eingeschlossen:

5,53 Vol. Wasserstoff

4,93 " "

3,83 " "

Das Volumen des eingeschlossenen Wasserstoffgases ist hier weit größer als bei dem geschmolzenen Platin, selbst als bei dem Platinschwamm: Es zeigt ein Bestreben bei Wiederholung des Versuchs zu fallen; möglicher Weise steht die Abnahme der absorbirenden Kraft mit der kür-

zeren Zeit in Zusammenhang, während welcher das Metall bei der Abkühlung dem Wasserstoff ausgesetzt ist.

7) Verarbeitetes Platin, welches vor vielen Jahren zu einer kleinen Röhre geformt war, hatte 64,8 Grm. Gewicht, 0,322 Meter Länge und 5^{mm} im Durchmesser; es wurde in drei gleich lange Stücke geschnitten, um sie in die Porcellanröhre bringen, darin erhitzen und mit trockenem Wasserstoffgas behandeln zu können. Nachdem das Auspumpen eine Stunde gewährt hatte, waren aus dem Platin 9,2 Cubikcent. Gas erhalten, wovon 8,9 Wasserstoff waren. Das Platinvolumen betrug 3,9 Cubikcent., und es hatte somit ein Volumen Metall 2,28 Vol. Wasserstoff, gemessen bei 20° C., eingeschlossen. Mit Ausschluss des Falles, wo der freie Wasserstoff durch atmosphärische Luft ausgetrieben wurde, befand sich der Apparat in all diesen Versuchen in einem völlig luftleeren Zustand durch die Sprengel'sche Pumpe, so lange er kalt und der eingeschlossene Wasserstoff noch nicht ausgezogen war.

Glanz und Ansehen des metallischen Platins hatten sich durch das Eindringen des Wasserstoffs nicht geändert; war aber das Gas aus dem Platin entwichen, so erschien dieses weißer und seine Oberfläche war mit kleinen Blasen bedeckt.

Die Wiederholung des Versuchs gab, nachdem das Auspumpen eine Stunde gewährt hatte, 8,7 Cubikcent. Gas, wovon 8,46 Cubikcent. Wasserstoff waren; es schloß das Metall hier also 2,8 Vol. Wasserstoff ein.

Dasselbe Platin wurde zum dritten Mal mit Wasserstoff getränkt, bei dieser Gelegenheit aber in eine Röhre von hartem Glas gebracht, welche mit dem Luftsauger verbunden wurde. Die Glasröhre wurde in einem Oelbad erhitzt, und das Platin eine Stunde lang im Vacuum auf 220° C. erhalten. Nicht eine Gasblase entwickelte sich. Hierauf wurde die Glasröhre durch einen kleinen Bunsen'schen Brenner erhitzt, der so abgeglichen war, daß er einen nur wenig unter der Rothgluth liegenden Hitzgrad gab; aber noch immer erschien kein Wasserstoff.

Nun wurde die Röhre bis zum Erweichen des Glases erhitzt (500°); es zeigte sich Gas, und in 10 Minuten waren 1,8 Cubikcent. gesammelt, welche 1,72 Wasserstoff enthielten. Da die Glasröhre sprang, so wurde der ganze Apparat abgekühlt, und das Platin in eine Porcellanröhre gebracht. In einem Verbrennungsofen ferner eine Stunde lang erhitzt, gab das Platin 8,6 Cubikcent. Gas, wovon 8,2 Wasserstoff waren. Demgemäfs hatte das Platin ins Gesammt 3,79 Vol. Wasserstoff eingeschlossen.

Der vorstehende Versuch zeigt, dafs der eingeschlossene Wasserstoff in niederen Temperaturen vollständig verborgen bleibt, da er, obwohl fast vier Volumina Gas vorhanden waren, unterhalb der Rothglühhitze nicht entwich. Um die Wirkung der Zeit bei der Temperatur der Atmosphäre darzuthun, wurde das mit Wasserstoff getränkte Platin luftdicht in eine Glasröhre eingeschlossen, die davon nahe angefüllt und in zwei Monaten nicht geöffnet wurde. Dann aber wurde die Luft aus der Röhre herausgeschafft und untersucht; sie erlitt durch den elektrischen Funken oder eine Kugel Platinschwamm keine Volumenverminderung und schien danach keinen Wasserstoff zu enthalten. Der letztere war nicht heraus diffundirt, sondern wie man vermuthen mufs, von dem Platin ohne Verlust zurückgehalten. Diese Versuche sind zwar zuletzt mitgetheilt, wurden aber in dieser Untersuchung zuerst ausgeführt. Nie war der eingeschlossene Wasserstoff vollständig in einer Stunde herausgezogen, und er ist daher wahrscheinlich zu gering angegeben. Das Gas kam immer allmählich, mehr als die Hälfte vom Ganzen in den ersten 20 oder 30 Minuten. Die letzten Resultate sind demnach:

1 Vol. geschmiedetes Platin schlofs ein	2,28	Vol. Wasserstoff
1 " " " " "	2,80	" "
1 " " " " "	3,79	" "

Die grofse absorbirende Kraft des geschmiedeten Platins, oder vielmehr das geringe Absorptionsvermögen des geschmolzenen Metalls, läfst sich einer mechanischen Verschiedenheit beider zuschreiben, einer offeneren Textur in dem

ersten, die dem vielleicht flüssigen Wasserstoff freieren Zutritt in das Innere des Metalls gestattet.

8) Die Befreiung des Wasserstoffs aus dem Platin erforderte stets einen in der Rothgluth liegenden Temperaturgrad, selbst wenn ein Vacuum dabei half, der Wasserstoff mochte ursprünglich in der Rothgluth oder nahe bei derselben absorbirt seyn; die Thatsache indeß scheint mit der Absorption des Gases unter dem Druck der Atmosphäre auch bei beträchtlich niedrigerer Temperatur vereinbar. Dünne Platinfolie wurde zunächst durch Glühen im Vacuum innerhalb der Porcellanröhre von ein wenig natürlichem Gas befreit, dann kam sie in eine Glasröhre, worin sie wiederum in einem Wasserstoffstrom bis zu einer 230° C. nicht übersteigenden Temperatur mittelst eines Oelbades erhitzt wurde, worauf man sie langsam in einer Atmosphäre desselben Gases mehrere Stunden abkühlen ließ. Nachdem die Platinfolie in ein zweites Glasrohr gebracht war, wurde dieses bei 20° C. ausgepumpt, ohne daß sich eine wahrnehmbare Gasentwicklung zeigte. Als aber auch noch Rothglühhitze angewandt wurde, kam in 20 Minuten ein Betrag von 0,75 Cubikcent. Gas (jedoch fast alles schon in den ersten sieben Minuten), wovon 0,56 sich als Wasserstoff auswies. Da das Volumen von 8,3 Grm. Platin 0,385 Cubikcent. ist, so hat ein Volumen Platinfolie in drei Stunden hiernach eingeschlossen

1,45 Vol. Wasserstoff bei 230° C.

9) Dieselbe Menge Platinfolie wurde abermals mit Wasserstoff bei einer noch niedrigeren Temperatur, nämlich zwischen 97° und 100° drei Stunden lang getränkt. Bei Rothgluth ausgepumpt gab das Platin nun in 35 Minuten 0,5 Cubikcent. Gas ab, wovon ungefähr 0,3 Cubikcent. Wasserstoff waren. Ein Volumen Platinfolie hatte also aufgenommen

0,76 Vol. Wasserstoff bei 100° .

Durch diese Eigenschaft wird das Platin mit dem Palladium verknüpft, welches unter allen Metallen das Vermögen Wasserstoff zu absorbiren im höchsten Grade besitzt.

Palladium.

Seit einigen Jahren ist Palladium verhältnismäßig selten geworden, und es kostete anfangs einige Schwierigkeiten mehr als ein oder zwei Gramme von diesem Metall in Form von dünner Folie zu erhalten. Die zuerst angewandte Palladiumfolie wog 1,58 Grm., maß 0,133 Cubikcentimeter, wenn man das specifische Gewicht des Metalls zu 11,86 nimmt, und hatte eine Oberfläche von 0,00902 Quadratmeter; im Vacuum eine Stunde lang erhitzt, gab sie 1,50 Cubikcent. gewöhnliches Gas, welches keine Kohlenstoffverbindung enthielt, sondern aus Wasserstoff und Luft bestand.

1) Da sich aus vorläufigen Versuchen herausgestellt hatte, daß die Einschließung des Wasserstoffs durch Palladium ein Phänomen sey, welches sich schon bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur zeigte, so wurde das Metall in Wasserstoff durch ein Oelbad nicht höher als 245° erhitzt, dann langsam abgekühlt, so daß es noch niedrigere Temperaturen durchlief, welche der Absorption des Wasserstoffs günstig seyn sollten. Wurde das Metall nachher in die gläserne Destillationsröhre gebracht, so gab es bei 17° 8 C. und Bar. 759^{mm} nichts an das Vacuum ab. Aber in dem Augenblick, wo der Verbrennungsofen unter der Röhre angezündet wurde, kam Gas in Menge. Von der ersten Portion wurden 11,77 Cubikcent. gesammelt, welche 11,74 Cubikcent. Wasserstoff enthielten. Die Gasentwicklung hörte in fünfzehn Minuten auf, nachdem 69,92 Cubikcent. gesammelt waren, wovon der größere Theil schon in den ersten zehn Minuten übergegangen war. Hiernach nahm Palladium ein großes Volumen Gas auf, ehe noch die Temperatur 245° C. überschritt.

1 Vol. Palladium schloß 526 Vol. Wasserstoff ein.

2) Bei einem ähnlichen Versuch wurde die Absorptionstemperatur mit gutem Erfolg noch weiter erniedrigt. Es wurde das Palladium drei Stunden hindurch dem Wasserstoff zwischen 90° und 97° C. ausgesetzt, und dann in dem Gas anderthalb Stunden abgekühlt. Als das Palladium nun

in eine Glasröhre gebracht, diese ausgepumpt und mittelst einer Gasflamme erhitzt wurde, gab es zwölf Minuten lang einen ununterbrochenen Strom, der dann aufhörte. Das Gas betrug 85,56 Cubikcent., wovon 96,8 Proc. Wasserstoff waren; Therm. $17^{\circ},5$ C., Barom. 764^{mm}.

1 Vol. Palladium hielt 643,3 Vol. Wasserstoff eingeschlossen.

Durch die Sorgfalt meines eifrigen Assistenten, Hrn. W. C. Roberts, wurde das zu diesen Versuchen benutzte Wasserstoffgas auf den höchsten Grad der Reinheit gebracht, indem er dasselbe nacheinander durch Alkohol, Wasser, kaustisches Kali und Röhren leitete, welche 0,7^m lang und mit Glasstücken gefüllt waren, die er mit salpetersaurem Blei, schwefelsaurem Silber und Schwefelsäure getränkt hatte. Das Gas war geruchlos und brannte mit einer kaum sichtbaren Flamme.

In dem metallischen Ansehn der Palladiumfolie zeigte sich keine Aenderung, weder wenn sie Wasserstoff aufgenommen noch auch wenn sie ihn abgegeben hatte. Die Folie war sehr runzelig und nach dem wiederholten Gebrauch zerreiblich geworden; was jedoch wohl von dem häufigen Anfassen gekommen ist.

3) Palladium absorbiert selbst bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff, wenn es kurz zuvor im Vacuum geglüht worden war. Wurde die Folie ohne diese Vorbereitung mehrere Stunden in eine Flasche mit reinem Wasserstoff gebracht, so lieferte sie nichts, wenn sie nachher in dem Sprengel'schen Vacuum geglüht wurde; brachte man dagegen die Folie unmittelbar nach ihrer Abkühlung in eine verschlossene Flasche mit Wasserstoff, und ließ sie eine Nacht in dem Gas, so fand Absorption statt, beim Oeffnen des Stöpsels drang Luft ein, wie in ein partielles Vacuum; Therm. 19° C. Wurde die Palladiumfolie nun in eine Glasröhre gebracht und mit der Sprengel'schen Pumpe verbunden, so war es schwer ein Vacuum zu unterhalten, da Wasserstoff schon bei der Temperatur der Atmosphäre austrat. Nachdem aber ein dauerndes Vacuum hergestellt war, hatten sich 6,96 Cubikcent. Gas angesammelt, wovon

6,78 Wasserstoff waren; nach Anwendung von Hitze aber gingen in fünf Minuten 42 Cubikcent. über, zusammen ergaben sich mehr als 50 Cubikcent. oder 376 Volumen Gas. Die Absorption des Wasserstoffs findet hiernach bei niedriger Temperatur nicht statt, wenn der Zustand des Metalles ihr nicht günstig ist; ebenso ist ja auch die Wirkung einer reinen Platinplatte, welche die Verbrennung des Knallgases veranlassen soll, bei niedriger Temperatur misslich.

4) Eine andere Sorte Palladiumfolie, 5,76 Grm. schwer und 0,485 Kubikcent. groß, hatte mehr als einmal Wasserstoff aufgenommen und abgegeben. Beim zweiten Versuch wurde die Folie bei 100° drei Stunden in Wasserstoff erhitzt, und gab bei der darauf in schwacher Rothgluth nach der üblichen Weise in der Porcellanröhre ausgeführten Destillation

347,7 Vol. Wasserstoff gemessen bei 18°, 2 C.; Barom. 756^{mm}.

5) Eine so bedeutende Absorption des Wasserstoffs muß, ungeachtet der Leichtigkeit des Gases, das Gewicht des Palladiums merklich erhöhen. Ein Liter oder 1000 Cubikcent. Wasserstoff wiegt bei 0° und 760^{mm} Luftdruck 0,0896 Grm. Es stiegen 5,9516 Grm. neuer Palladiumfolie, muthmaasslich von geschmolzenem Metall herrührend, nachdem sie vier Stunden in Wasserstoff bei 100° gehalten waren, auf 5,9542 Grm. oder um 0,0026 Grm., was nur 29,01 Cubikcent. Wasserstoff bei 0° und 760^{mm} ausmacht. Als hierauf das Gas aus dem Palladium ausgezogen wurde, so überstieg es nicht 34,2 Kubikcent. bei 19° C. und 758^{mm}, entsprechend 31,84 Kubikcent. bei 0° C. und 760^{mm} Barom. Die ganze erhaltene Gasmenge, 68 Vol., erscheint ungewöhnlich klein, stimmt aber ganz gut mit dem aus der Gewichtszunahme des Palladiums berechneten Volumen überein. Es scheint somit in dem Palladium sowohl wie in dem Platin mit der Schmelzung des Metalls eine Verminderung des Absorptionsvermögens verknüpft zu seyn.

6) Ein Theil ähnlicher mit Wasserstoff getränkter Palladiumfolie verminderte ihren Gasgehalt von 20,7 auf 16,2 Cu-

bikcent., nachdem sie 42 Stunden der Luft war ausgesetzt gewesen. Hiernach scheint also der flüssige Wasserstoff, er mag sich nun in der Substanz oder in den Poren des Metalls befinden, langsam bei der Temperatur der Atmosphäre zu verdampfen. Therm. 19°C. ; Barom. 752^{mm}.

7) Palladiumschwamm, durch Glühen des Cyanids erhalten, wurde bei 200° in Wasserstoff erhitzt und dann langsam in demselben Gas vier Stunden abgekühlt; das Metall hatte hierbei 686 Vol. Wasserstoff aufgenommen. — Als Palladiumschwamm ähnlich mit atmosphärischer Luft behandelt wurde, zeigte er für Sauerstoff oder Stickstoff kein Absorptionsvermögen.

Der sowohl in dem Schwamm wie in der Folie des Palladiums condensirte Wasserstoff besaß eine Erhöhung seiner chemischen Verwandtschaft. Liefs man das Palladium 24 Stunden in den verdünnten Lösungen der folgenden Substanzen im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur, so trat die Wirkung des Wasserstoffs deutlich hervor.

Eisenoxydsalz wurde Eisenoxydulsalz.

Kaliumeisencyanid wurde Eisencyanür.

Chlorwasser wurde Chlorwasserstoffsäure.

Jodwasser wurde Jodwasserstoffsäure ¹⁾.

Abgesehen vom Wasserstoff zeigt Palladiumschwamm eine größere Anziehung und Absorption für Alkohol als für Wasser. 30 Grm. Schwamm wurden 51 Stunden lang mit 9,5 Cubikcent. verdünntem Alkohol vom specifischen Gewicht 0,693 in einer verschlossenen Röhre in Berührung gelassen. Von der darüber stehenden Flüssigkeit wurden 3,9 Cubikcent. abgegossen, welche das specifische Gewicht 0,901 hatte, während der vom Palladium zurückgehaltene Theil, nachdem er abdestillirt war, das specifische Gewicht 0,885 ergab, also merklich concentrirt war. Diese chemische Wirkung des Palladiumschwammes hat sich mehr

1) Dafs Platinschwarz, welches mit Wasserstoff getränkt ist, detatieren organischen Verbindungen mitzuthellen vermag, ist kürzlich nach Dr. Debus von P. de Wilde beobachtet worden. — *Bulletin de la Société chimique, Mars 1866.*

als einmal bestätigt; Platinschwamm dagegen zeigte keinerlei Andeutung einer ähnlichen trennenden Kraft, ebenso wenig war dieß bei dem durch Reduction des Oxydes mittelst Wasserstoff erhaltenen Eisenschwamm der Fall.

8) Mit dieser chemisch molecularen Wirkung des Palladiums hängt wahrscheinlich das ungleiche Absorptionsvermögen zusammen, welches Palladiumfolie gegen verschiedene Flüssigkeiten zeigt. Würde Palladiumfolie, deren Menge durch 1000 vorgestellt sey, eine Stunde in verschiedene Flüssigkeiten untergetaucht und dann einige Sekunden durch Drücken mit Löschpapier getrocknet, so hielt sie in ihren Poren zurück von

Wasser	1,18 Theile
Alkohol (0,802)	5,5 "
Aether	1,7 "
Aceton (0,794)	0,54 "
Glycerine	4,5 "
Benzol	3,5 "
Süßmandelöl	18,1 "
Castoröl	10,2 "

Die Ueberlegenheit des Alkohols über das Wasser im Durchdringungsvermögen ist mit Sicherheit beobachtet; es scheint hier die Capillarwirkung in die chemische Affinität überzugehen. Auch flüssiger Wasserstoff würde von der Palladiumfolie bedeutend absorbirt und durch die Palladiumporen von andern Gasen (oder Flüssigkeiten) getrennt werden, wie es der Alkohol vom Wasser wird.

Legirung von 5 Palladium und 4 Silber. Die Fähigkeit Wasserstoff zu absorbiren dehnt sich auch auf diese Legirung des Palladiums aus. Eine Platte dieser Legirung, etwa 180^{mm} lang, 31^{mm} breit und 74,3 Grm. schwer, wurde so gebogen, daß sie in ein weites Porcellanrohr hineinging, welches nach Erfordern luftleer gemacht werden konnte. Das Volumen der Palladiumlegirung betrug 6,21 Cubikcent. Die Metallplatte wurde in die Porcellanröhre gebracht, und nachdem Wasserstoff bei dunkler Rothgluth eine Stunde darüber geleitet war, langsam in demselben Gas abgekühlt.

Als das Metall herausgenommen und untersucht wurde, zeigte sich keine sichtbare Veränderung daran. Um das Gas daraus zu erhalten, wurde das Metall in der durch Gasflammen erhitzten Porcellanröhre destillirt, und mit der Sprengel'schen Pumpe wie gewöhnlich verbunden. In 7 Minuten nach dem Anzünden des Gasofens hatten sich 24 Cubikcent. Gas entwickelt, in 10 Minuten später 80,71 Cubikcent. und nach weiteren 75 Minuten 36,75, zusammen 141,46 Cubikcent. Hiervon waren 127,74 Wasserstoff und der Rest Stickstoff, der ohne Zweifel aus der wegen ihrer Gröfse unvollständig entleerten Porcellanröhre herrührte. Die Palladiumlegirung hatte also in Form einer Platte eingeschlossen

20,5 Vol. Wasserstoff, gemessen bei $18^{\circ},2\text{C.}$ und 756^{mm} Barom.

Diese Legirung wird durch das Erhitzen krystallinisch und scheint dabei viel von ihrer absorbirenden Kraft zu verlieren.

Aus allem ergibt sich nun, dafs geschmiedetes Palladium in der Form von dünner Folie leicht Wasserstoff absorbirt, und zwar mehr als sein 600 faches Volumen bei einer Temperatur unter dem Siedepunkt des Wassers, mehr als sein 500 faches Volumen bei 245° , und weniger in höheren Temperaturen, vorausgesetzt, dafs das Metall stets von Wasserstoff unter dem Druck der Atmosphäre umgeben ist. Auch bei gewöhnlicher Temperatur wird Wasserstoff, wenn auch weniger constant, reichlich absorbirt. Andererseits giebt das Palladium, wenn es bei oder unter 100° und unter dem Atmosphärendruck mit Wasserstoff völlig gesättigt wurde, sein Gas an die atmosphärische Luft oder an ein Vacuum schon bei der ursprünglichen Absorptionstemperatur ab; bei 200°C. tritt das Gas in bedeutender Menge aus.

Es ist wahrscheinlich, dafs der Wasserstoff im flüssigen Zustand in das Palladium tritt, sey es nun, dafs er ähnlich eingesogen wird wie Aether, Chloroform und dergleichen Lösungsmittel von dem Kautschuckcolloid, oder dafs eine gewisse poröse Structur in dem Palladium dazu erforder-

lich ist. Das Metall ist hierbei in einem so hohen Grad porös zu denken, daß es wohl flüssige aber nicht gasige Moleculé aufnimmt. Nun haben die zahlreichen flüssigen Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff sämmtlich fast die nämliche Dichte, welche im Allgemeinen ein wenig unter derjenigen des Wassers liegt. Es ist kein Grund vorhanden anzunehmen, daß die Dichtigkeit des flüssigen Wasserstoffs sich erheblich von der der Hydrocarbonate unterscheide; dann aber muß die auffallende Leichtigkeit des Wasserstoffgases verursachen, daß der flüssige Wasserstoff ein Dampfvolumen giebt, welches in Vergleich mit der vorerwähnten Körperklasse, ja überhaupt mit jeder anderen Substanz, unverhältnißmäßig groß ist. Die Absorption des Wasserstoffs im Palladium würde demnach minder übertrieben hoch erscheinen, wenn man in ihr die Absorption einer höchst flüchtigen Flüssigkeit mit einem ungewöhnlich leichten Dampf, als wenn man die eines Gases darin sieht.

Eine vortreffliche Gelegenheit das Durchdringen des Wasserstoffs durch eine dichte ein Millimeter dicke Palladiumplatte zu beobachten, bot eine Röhre, welche Dr. Matthey aus diesem Metall verfertigt hatte. Angeblich war die Röhre nahe beim Schmelzpunkt des Palladiums geschmiedet; ihre Länge betrug 115^{mm}, ihr innerer Durchmesser 12^{mm}, die Dicke 1^{mm} und die äußere Oberfläche 0,0053 Quadratmeter. Sie war an beiden Enden durch dicke aufgelöthete Platinplatten verschlossen, von denen die eine von einem kleinen Platinrohr durchbohrt war, welches das Innere der Palladiumröhre luftleer zu machen gestattete.

Die geschlossene Palladiumröhre blieb nun bei gewöhnlicher Temperatur, bei 260° und bei einer der dunklen Rothgluth nahen Temperatur luftdicht, wenn atmosphärische Luft außerhalb war. Hierauf wurde das äußere Gas durch Wasserstoff ersetzt, aber die Wände der Palladiumröhre blieben bei niedriger Temperatur noch immer undurchdringlich, auch bei 100° gelangte binnen drei Stunden kein

Wasserstoff in das Innere. Als aber die Temperatur allmählich mittelst eines Oelbades auf 240° stieg, fing der Wasserstoff an einzudringen, und zwar in steigender Menge bis 265° , wo dann gleichmäßig 8,67 Cubikcent. in 5 Minuten eintraten. Diefs giebt auf das Quadratmeter Oberfläche in der Minute 327 Cubikcent. Durch Steigerung der Temperatur bis dicht an Rothglühhitze erhob sich der Durchgang des Wasserstoffs auf 11,2 Cubikcent. in 5 Minuten oder auf 423 Kubikcent. pro Quadratmeter und Minute.

Als Kohlengas die äußere Atmosphäre bildete, fing die Durchdringung des Palladiums ungefähr bei derselben Temperatur an, und wurde bei 270° beständig, für das Quadratmeter in der Minute 57 Cubikcent. Das durchgegangene Gas hatte keinen Geruch nach Kohlengas, enthielt keine Spur Kohle und verhielt sich wie absolut reines Wasserstoffgas. Die vollständige Absonderung dieses Gases durch Scheidewände von Platin und Palladium erscheint ganz außerordentlich.

Wahrscheinlich ließe sich mittelst eines hohlen Palladiumcylinders eine quantitative Bestimmung des Wasserstoffs in einem Gasgemisch bewerkstelligen.

Ist das Vermögen die in Rede stehenden Metalle zu durchdringen auf Wasserstoff beschränkt? Es ist kürzlich vom Dr. C. Wetherill nachgewiesen, daß die Anschwellung des Ammoniumamalgams allein von dem Einschluß von Wasserstoffblasen herrührt¹⁾; hiernach scheint Wasserstoff eine Anziehung besonderer Art zum Quecksilber zu besitzen. Die leichte Verflüssigung dieses Gases durch die Platinmetalle beweist ebenfalls eine starke gegenseitige Anziehung. Der einzige flüchtige Körper, von welchem beobachtet ist, daß er wie Wasserstoff durch eine Palladiumplatte dringt, ist gewöhnlicher Aether und diefs bei der Temperatur der Luft, wo der Wasserstoff den Durchgang versagt. Das Palladium hatte die Form der Folie. Obgleich dünne Folie von diesem Metall gewöhnlich sichtlich porös ist und die Luft wie ein Sieb durchläßt, so

1) *American Journal of Science*, Vol. XLII, No. 124.

zeigte sich dennoch, daß eine über Quecksilber stehende Diffusiomerröhre, welche mit einer Scheibe von ausgesuchter Palladiumfolie bedeckt war, ein Luftvolumen von $40,5^{mm}$ über einer senkrechten Quecksilbersäule von 155^{mm} ohne Depression des Quecksilbers 24 Stunden lang hielt. Die Luft war durch Kalistücke getrocknet, drang aber nicht durch das Palladium. Hierauf wurde trocknes Wasserstoffgas auf die obere Fläche der Palladiumscheibe geleitet, aber auch nach mehreren Stunden war nichts von diesem Gase durchgedrungen. Als aber Baumwolle mit Aether befeuchtet auf die Scheibe gelegt wurde, begann schon nach acht Minuten die in der Röhre eingeschlossene Luft sich auszudehnen und in Verlauf einer Stunde ihre $40,5$ Volume auf $90,4$ zu vermehren, wo die Ausdehnung aufhörte; Therm. $18^{\circ},5$, Barom. 758^{mm} . Die Volumenzunahme wurde allein von Aetherdämpfen bewirkt, welche eine mit Schwefelsäure getränkte Kugel absorbirte. Warum sich Wasserstoff unfähig zeigte unter diesen Umständen das Palladium zu durchdringen, ist schwer zu sagen; man kann nur vermuthen, daß die Palladiumfolie vorher auf ihrer Oberfläche eine zarte Haut von fremdartiger Substanz condensirt habe, durch welche das Palladium unthätig wurde gegen Wasserstoff, aber nicht gegen Aetherdampf.

Andererseits erscheint das Durchdringungsvermögen des Wasserstoffs in Hinsicht auf seine Liquefaction nicht lediglich auf metallische Scheidewände beschränkt. Es ist Grund zu der Vermuthung vorhanden, daß, wenn Wasserstoff durch eine Graphitplatte diffundirt, ein kleiner Theil desselben als Flüssigkeit durchgeht, ohne eine Gegendiffusion von Luft. Hieraus erklärt sich das constant beobachtete Uebermaas des Diffusionscoefficienten vom Wasserstoffgas, der sich zu $3,876$; $3,993$ und $4,067^1$) ergab, statt des theoretisch abgeleiteten $3,8$, welcher der Dichtigkeit des Gases in Vergleich zur Luft entspricht. Diese Erscheinungen beim Durchgang der Gase deuten auf ein Fortschreiten in dem Grad der Porosität, und es giebt danach

1) *Philosophical Transactions* 1863, p. 404.

1) Poren, durch welche Gase mit Hülfe von Druck oder capillarer Transpiration dringen, wie in trockenem Holz oder vielen Mineralien; 2) Poren, durch welche Gase nicht mittelst Druck, sondern in Folge ihrer eigenen molecularen Diffusionsbewegung gehen, wie im künstlichen Graphit; 3) Poren, durch welche Gase weder durch capillare noch durch eigene Diffusionsbewegung gelangen, sondern nur nachdem sie flüssig geworden sind; derartig sind die Poren verarbeiteter Metalle und die feinsten Poren des Graphits.

Osmium-iridium.

Ein Theil kleiner Körner von Osmium-iridium, 2,528 Grm. schwer, wurde dem Wasserstoff in allen Temperaturen von der Rothgluth abwärts ausgesetzt und wie die vorhergehenden Metalle behandelt. Hierauf wurde das Osmium-iridium im Sprengel'schen Vacuum wieder rothglühend gemacht, um Wasserstoffgas auszuziehen, im Fall solches absorhirt seyn sollte. Allein es gingen bei Rothglühhitze in 15 Minuten nur eine oder zwei Gasblasen über, welche für eine Messung zu klein waren. Das Osmium-iridium zeigt demnach kein Absorptionsvermögen für Wasserstoff, ein Resultat, welches mit dem krystallinischen Charakter der Substanz in Einklang ist.

Kupfer.

Das Vermögen Gase einzuschließen ist unter den Metallen nicht auf Platin und Palladium eingeschränkt. Die genauen Versuche des Hrn. Dumas, durch welche die Atomgewichte der bedeutendsten Elemente endgültig festgestellt sind, enthalten über die Absorption des Wasserstoffs durch schwammiges aus dem Oxyd reducirtes Kupfer eine Angabe, nach welcher das Gewicht des Metalles dadurch bis auf 3 Theile unter 100000 geändert werden kann¹⁾.

1) *Annales de Chimie et de Physique* 3. Sér. Vol. VIII, p. 205. Nach den Beobachtungen des Hrn. Melsens nehmen 240 Grm. Kupfer ungefähr 0,007 Grm. Wasserstoff auf, am meisten, wenn das Kupferoxyd bei niedriger Temperatur durch Wasserstoff reducirt wird. Bei der späteren Oxydation entweicht das Gas nicht plötzlich, sondern allmählich.

1) In der Absicht die bei den vorhergehenden Metallen für die Gasgewinnung befolgte Methode auch hier anzuwenden, wurde soviel Kupferoxyd durch Wasserstoff reducirt, dafs nach der Rechnung 50 Grm. metallisches Kupfer erhalten werden mufsten. Das reducirte Metall wurde wiederum rothglühend gemacht und dann langsam in einem Strom von trockenem Wasserstoff abgekühlt. Nachdem das Metall einige Minuten der freien Luft war ausgesetzt gewesen, wurde es bei Rothgluth der Wirkung der Sprengel'schen Pumpe unterworfen, wobei es in einer Stunde 3,35 Cubikcent. Gas, in der Kälte gemessen, lieferte, welches reiner Wasserstoff zu seyn schien; die Verpuffung mit Sauerstoff ergab 3,4 Wasserstoff. Nimmt man das specifische Gewicht des Kupfers zu 8,85, so nehmen 50 Grm. des Metalls ein Volumen von 5,65 Cubikcent. ein, und das Resultat ist, dafs

1 Vol. reducirter Kupferschwamm 0,6 Vol. Wasserstoff einschliesst.

Da Wasserstoff bei 15° ungefähr 12000 mal leichter ist als Kupfer, so wurde 1 Gewichtstheil Gas von 20000 Theilen Metall aufgenommen.

2) Dasselbe Gewicht und Volumen von reinem Kupfer in Drahtform, vollständig gesäubert, wurde bei Rothgluth dem Wasserstoff ausgesetzt und eine Stunde lang ausgepumpt. Es gab 2,6 Cubikcent. Gas, wovon 2 Cubikcent. Wasserstoff waren, und der Rückstand 0,6 hauptsächlich Kohlenoxyd. Es kann hiernach gesagt werden, dafs

1 Vol. verarbeitetes Kupfer 0,306 Vol. Wasserstoff einschliesst.

Wenn ein Metall, wie verarbeitetes Kupfer, kleine Mengen von Kohlenstoff und Sauerstoff enthalten kann, so ist die Entstehung und Entwicklung von Kohlenoxydgas in der Hitze sehr erklärlich, und das so gebildete Gas wird dann beim Auspumpen den eingeschlossenen Wasserstoff vermehren, wie im letzten Versuch.

G o l d.

1) Eine Quantität Gold von den weiter unten benutzten Probirröllchen war mittelst Oxalsäure niedergeschlagen; es wog 93,3 Grm. und hatte ein Volumen von 4,83 Cubikcent., wenn man das spec. Gewicht des Metalls zu 19,31 nimmt. Bei Rothglühhitze ohne irgend weitere Behandlung ausgepumpt, gab das reducirte Gold 3,4 Cubikcent. Gas, welches in dem auf die beschriebene Weise reducirten Gold als gewöhnlich vorhanden anzunehmen ist. Es beträgt dieß 0,704 vom Volumen des Goldes. Das in dem gefällten Golde eingeschlossene Gas gab bei der Analyse

0,05 Cubikcent. Sauerstoff

1,50 Kohlensäure

1,85 Kohlenoxyd etc.

3,40.

2) Von den eigentlichen Probirröllchen aus feinem Gold, von Goldproben vor einigen Monaten erhalten, wurden 93,3 Grm., dem Volumen nach 4,83 Cubikcent., ohne irgend weitere Vorbereitung bei Rothglühhitze ausgepumpt. Das Gold gab in der ersten halben Stunde 9,45 Cubikcentim. Gas und in der zweiten halben Stunde 0,8 Cubikcent., zusammen 10,25 Cubikcent., wonach 1 Vol. Gold der Probirröllchen 2,12 Volumen Gas enthielt. Dieses Gas bestand aus

6,70 Kubikcent. Kohlenoxyd

1,50 " Kohlensäure

1,58 " Wasserstoff

0,44 " Stickstoff

0,03 " Verlust

10,25.

Die Röllchen scheinen nicht immer aufs Neue so viel Gas aufzunehmen, als sie zuerst in dem Probirofen aufnahmen. Es folgt somit, daß das Gewicht eines Goldröllchens ungefähr um 2 Theile von 10000 durch das Gewicht des eingeschlossenen Gases vermehrt wird. Da das Gold in 10000 Theilen auch 7 bis 8 Th. Silber zurückhält, so ergibt sich, daß die absolute Goldmenge in einem

Röllchen um 1 von 1000 geringer ist, als das von der Wage angegebene Gewicht des Röllchens. Es hebt dies die Genauigkeit der gewöhnlichen Goldprobe nicht auf, die ja immer in Vergleich mit Gold von bekannter Zusammensetzung gemacht wird, und daher relativ richtig bleibt.

3) Dasselbe Volumen Goldröllchen, 4,83 Cubikcent., lieferte nach dem Erhitzen in Kohlenoxydgas 1,6 Cubikcent. eingeschlossenes Gas, welches zusammengesetzt war aus

1,4 Cubikcent. Kohlenoxyd
0,2 " Kohlensäure
<hr/> 1,6.

4) Dieselbe Masse Goldröllchen gab nach dem Glühen in Wasserstoff binnen einer Stunde 2,7 Cubikcent. Gas, welches bestand aus

2,34 Cubikcent. Wasserstoff
0,36 " Stickstoff usw.
<hr/> 2,70.

Das Vermögen dieses Metalles Wasserstoffgas einzuschließen, ist sehr merklich; es enthält hier 0,48 Vol. Wasserstoff. Wurde dasselbe Gold aufgelöst und dann niedergeschlagen, so war es gleichfalls im Stande 0,44 Vol. Wasserstoff aufzunehmen.

5) Dieselbe Röllchenmasse in Kohlensäure erhitzt lieferte darauf in einer Stunde 1,05 Cubikcent. Gas, worin Barytwasser die Gegenwart von 0,78 Cubikcent. Kohlensäure anzeigte.

Die gaserfüllten Röllchen wurden stets einige Zeit der Luft ausgesetzt, bevor das Gas aus ihnen ausgezogen und gemessen wurde, so daß dem frei anhängenden Gas Gelegenheit zum Entweichen gegeben war.

6) Dieselben Röllchen wurden in einem Strom trockener Luft erhitzt und abgekühlt, in gleicher Weise wie das Verfahren in anderen Gasen war. Die eingeschlossene in einer Stunde frei gemachte Luft betrug in zwei verschiedenen Versuchen 1,15 und 0,95 Cubikcent.; das Gas des zweiten Versuchs ergab

0,82 Cubikcent.	Stickstoff	=	86,3
0,08	"	Kohlensäure	= 8,4
0,05	"	Sauerstoff	= 5,3
<hr/> 0,95			<hr/> 100,0.

Die ganze eingeschlossene Luft macht 0,2 Vol. vom Gold aus, und ist im Wesentlichen Stickstoff. Merkwürdig ist die Indifferenz des Goldes zum Sauerstoff, welche im Gegensatz steht zu dem Vermögen des Silbers dieses Gas einzuschließen.

Silber.

1) Feines Silber in Drahtform, 2^{mm} im Durchmesser und auf der Oberfläche gehörig gereinigt, wurde zuerst allein in der Porcellanröhre erhitzt, und dann mittelst der Sprengel'schen Röhre auf die gewöhnliche Art luftleer gemacht. Die aus diesem Metall gewonnene Menge an natürlichem Gas war nur gering und schien das Gas fast vollständig in einer Stunde heraus zu seyn. Der Silberdraht wog 108,8 Grm. und hatte ein Volumen von 10,37 Cubikcent., das specifische Gewicht des reinen Silbers zu 10,49 gesetzt. Das ausgezogene Gas betrug:

2,2 Cubikcent. in 30 Minuten

0,8 " " " "

3,0 " " 1 Stunde

und bestand aus:

2,4 Cubikcent. Kohlensäure

0,6 " Kohlenoxyd

3,0.

Silberdraht schloß demnach 0,289 Vol. Gas ein, hauptsächlich Kohlensäure. Es ist jedoch Grund zu der Vermuthung vorhanden, daß das eingeschlossene Gas in Wahrheit Sauerstoff war, welcher in der Entwicklungstemperatur in Kohlensäure verwandelt wurde durch eine Spur Kohle, die sich im feinen Silber befand.

2) Dieselbe Menge Silberdraht wurde nun in Rothglühhitze mit Wasserstoff getränkt und nachher langsam in diesem Gase abgekühlt. Das ausgezogene Gas betrug

2,3	Cubikcent.	in 45 Minuten
0,2	"	" 15 "
2,5	"	" 1 Stunde

und bestand aus:

2,2	Cubikcent.	Wasserstoff
0,3	Stickstoff	usw.
2,5		

Das feine Silber hatte daher 0,211 Vol. Wasserstoff eingeschlossen. Das Metall nahm dabei ein schönes mattes Ansehen auf der Oberfläche an, und bei wiederholtem Erhitzen wurde es sehr krystallinisch und bröcklich.

3) Dieselbe Menge Silber wurde nun mit Sauerstoff getränkt und von dem eingeschlossenen Gas erhalten

7,5	Cubikcent.	in 30 Minuten
0,3	"	" " "
7,8	"	" 1 Stunde.

Das Gas war zusammengesetzt aus

7,6	Cubikcent.	Sauerstoff
0,2	"	Stickstoff usw.
7,8		

Demnach schloß das Silber 0,745 Vol. Sauerstoff ein. Dieses Gas wurde hier, wie der Wasserstoff im Platin, fort-dauernd in allen Temperaturen unter dem Anfang der Rothgluth in dem Metall festgehalten; es trübte nicht die glänzende metallische Oberfläche des Silbers, oder gab dem Metall irgend ein an Oxydation erinnerndes Ansehn.

4) Dieselbe Silbermenge wurde in Säure aufgelöst, als Chlorid gefällt, wieder reducirt bei Rothglühhitze der atmosphärischen Luft ausgesetzt und dann ausgepumpt. Die erhaltene Gasmenge betrug

5,56	Cubikcent.	in 15 Minuten
0,30	"	" " "
5,86		

Hiervon waren 5,56 Cubikcent. oder nahe das Ganze Sauerstoffgas; das Silber hatte also 0,545 Vol. Sauerstoff eingeschlossen; es war von Chlorid befreit worden und enthielt keine Spur Kupfer.

Wenn Silber von englischem Feingehalt (d. h. mit 7,5 Proc. Kupfer) bei dunkler Rothgluth der Luft oder dem Sauerstoff ausgesetzt wird, so wird seine Oberfläche in Folge der Oxydation des Kupfers fast schwarz. Silberdraht im schwärzesten Zustand gab unter dem Einfluß von Hitze und Vacuum mehrere Volumen Sauerstoff, und zugleich verschwand viel von dem Oxyd an der Oberfläche. Es schien als ob die Operation das Kupferoxyd der Oberfläche zu reduciren trachtete, indem Sauerstoff frei gemacht und das Kupfer von der Silbermasse absorbirt würde.

5) Eine aus dem Oxyd reducirte Silbersorte in Form von Schwamm, die nicht analysirt war, aber als rein angesehen wurde, schloß in mehreren einander folgenden Versuchen 6,15; 8,05 und 7,47 Vol. Sauerstoff ein, ohne dadurch irgend eine sichtliche Trübung der Oberfläche zu erhalten. Könnte wohl die Anziehung oder Affinität des Silbers zum Sauerstoff, welche das reine Metall befähigt dieses Gas einzuschließen, durch die Gegenwart nur einer Spur positiven Metalls wie Kupfer erhöht werden?

6) Dieselbe Art gefrittetes Silber schloß in mehreren Versuchen ein

0,907	Vol. Wasserstoff
0,938	„ „
0,486	„ Kohlensäure
0,545	„ „
0,156	„ Kohlenoxyd.

Es werden also Wasserstoff und Kohlensäure sowohl wie Sauerstoff von diesem Silber in größerer Menge aufgenommen als von der vorhergehenden Art dieses Metalles.

7) Von reinem, sehr dünnem Blattsilber, wurden 500 Blätter, welche 12,5 Grm. wogen, der Luft bei Rothgluthhitze ausgesetzt und nachher bei derselben Temperatur ausgepumpt, 1 Vol. Silber gab 1,37 Vol. Sauerstoff, 0,20 Vol. Stickstoff und 0,04 Vol. Kohlensäure ab.

Hiernach scheint Silber eine ähnliche Beziehung zum Sauerstoff zu haben, wie Platin, Palladium und Eisen zu Wasserstoff zeigten. Die Fähigkeit des Silbers und der Blei-

glätte im geschmolzenen Zustand Sauerstoffgas zu absorbiren und dasselbe beim Festwerden wieder entweichen zu lassen, läßt sich in Verbindung bringen mit dem beobachteten Vermögen des Colloidmetalls, dieselben Gase, wenn auch in geringerem Maasse zu absorbiren, sobald es durch Hitze erweicht ist.

Eisen

Die Durchdringung des Eisens von Wasserstoff ist von den Hrn. Deville und Troost ebenso klar nachgewiesen wie die des Platins. Eine dünne Röhre von Gußstahl, 3 oder 4^{mm} dick und mit Wasserstoff gefüllt, wurde in eine weitere Porcellanröhre gebracht, und in den ringförmigen Zwischenraum Luft oder Stickgas geleitet. Ungeachtet der Abwesenheit aller sichtbaren Poren im Stahl fand der Wasserstoff seinen Weg durch die Substanz des Metalls, und entwich in den ringförmigen Raum, sobald das Röhrensystem der Rothgluth ausgesetzt war. Im Innern der Eisenröhre entstand nahezu, wenn nicht vollständig, ein Vacuum¹⁾. Bei einer Abänderung des Versuchs erschien in der Eisenröhre aus einer unbekannten Quelle Kohlenoxydgas, besonders wenn die Temperatur sehr hoch war²⁾.

Verarbeitetes Eisen in Form von dünnem Draht (No. 23), etwa 0,4^{mm} im Durchmesser, wurde zunächst sorgfältig mit kaustischem Kali und Wasser gereinigt, und dann in der Porcellanröhre allein erhitzt und ausgepumpt, um alles natürliche Gas zu entfernen.

1) 46 Grm. von dem erwähnten Eisendraht mit einem Volumen von 5,9 Cubikcentim., das spezifische Gewicht des Metalls zu 7,8 genommen, wurden in dem offenen Verbrennungsofen erhitzt; bei der Rothgluth kam reichlich Gas:

1) In 15 Minuten 15,6 Cubikcent., enthaltend 3,5 Cubikcent. Kohlensäure oder 22,4 Proc.

2) In 15 Minuten 7,17 Cubikcent., worin 0,52 Cubik-

1) *Comptes rendus T. LVII, p. 965, (1863).*

2) *Ibid. T. LIX, p. 102, (1864).*

cent. oder 7,2 Proc. Kohlensäure. Das Gas dieser und der folgenden Beobachtungsperioden brannte mit blauer Flamme und war hauptsächlich Kohlenoxyd.

- 3) In 30 Minuten 10,4 Cubikcent., wovon 6,86 Cubikcent. Kohlenoxyd waren.
- 4) In 30 Minuten 8,16 Cubikcent., worin 0,12 oder 1,4 Proc. Kohlensäure.
- 5) In 30 Minuten 5,52 Cubikcent., worin 0,03, d. i. 0,5 Proc. Kohlensäure.

Es haben somit 46 Grm. verarbeitetes Eisen in zwei Stunden 46,85 Cubikcent. Gas, gemessen bei ungefähr 15° C., abgegeben, oder 1 Volumen Eisen hat 7,94 Vol. Gas verloren, wovon etwa zwei Drittel Kohlenoxyd war, und das Metall schien noch nicht ganz erschöpft zu seyn. Eisen ist ein Metall, welches nicht unwahrscheinlich kleine Mengen Kohlenstoff und Sauerstoff chemisch gebunden enthält, und das ausgezogene Gas dürfte theilweise aus der gegenseitigen Reaction dieser Elemente aufeinander entstanden seyn.

2) In einem andern ähnlichen Versuch mit 32 Grm. reinen Eisendraht (No. 21), Vol. 4,1 Cubikcent. wurde das Eisen in einer kleinen Glasröhre erhitzt, um den Gedanken einer möglichen Durchdringbarkeit des Porcellans auszuschließen. Das Eisen gab das Gas ziemlich gleichmäßig ab, und es wurden in einer Stunde 29,8 Cubikcent. erhalten, wovon 4,44 Cubikcent. Kohlensäure und der Rest meist Kohlenoxyd mit Wasserstoff und einer Spur Kohlenwasserstoff war. In diesem Fall lieferte der Eisendraht 7,27 Vol. Gas.

3) Bei einem dritten Versuch mit dünnem Eisendraht (No. 23) wurde die Ausziehung des natürlichen Gases in der Rothgluth bis zu einem noch höheren Grade getrieben. Das Gewicht des Eisens betrug 39 Grm. und sein Volumen 5 Cubikcent. In der ersten und zweiten Stunde hatten sich 45 Cubikcent. angesammelt; in der dritten 10,85; in der vierten und fünften 5,65; in der sechsten 0,9, und in der siebenten Stunde 0,7 Cubikcent. Das Eisen schien

nun fast erschöpft, nachdem 63,1 Cubikcent. oder 12,55 Volumen Gas ausgezogen waren.

Es ist klar, daß bei Versuchen über Durchgang oder Absorption der Gase das Eisen nicht mit Sicherheit behandelt werden kann, bis diese Gase, seyen sie nun erst erzeugt oder schon vorhanden, zuvor aus dem Metall entfernt sind. Das bei den Röhrenversuchen des Hrn. Deville beobachtete Kohlenoxydgas dürfte aus dieser Quelle abzuleiten seyn ¹⁾.

4) Um die Absorption des Wasserstoffs zu ermitteln wurde die Eisendrahtmasse des letzten Versuchs rothglühend gemacht und allmählich in diesem Gas abgekühlt; hierauf wurde das Gas wie gewöhnlich der freien Luft ausgesetzt, um es von lose anhängendem Wasserstoff zu befreien. Nachdem es nun wieder in dunkler Rothgluth mit der Sprengel'schen Pumpe behandelt wurde, lieferte es in einer Stunde 2,5 Cubikcent., und zwar den größten Theil davon schon in den ersten zehn Minuten; dasselbe bestand aus

2,3	Cubikcent. Wasserstoff
0,2	• Kohlenoxyd usw.
<hr/>	
2,5.	

Hiernach vermag das Eisen 0,46 Volumen Wasserstoff einzuschließen. Der Draht wurde dabei weiß, wie galvanisirtes Eisen. Ein zweiter Versuch bestätigte dieß, da ein dickerer Draht 0,42 Vol. Wasserstoff enthielt.

5) Dieselbe Eisensorte wurde nun mit Kohlenoxydgas auf die nämliche Art getränkt wie zuvor mit Wasserstoff, und ebenfalls der freien Luft ausgesetzt. Der Eisendraht blieb weich, zeigte sich unfähig hart zu werden, wenn er rothglühend plötzlich abgekühlt wurde, und war im Ansehen und in der Löslichkeit in Säuren nicht verändert. Das mit dem Luftsauger ausgezogene Gas betrug

1) Die Gase, welche aus geschmolzenem Gußeisen entweichen, sind von Hrn. L. Cailletet untersucht worden. Sie enthalten 49 bis 58 Proc. Kohlenoxyd, 34 bis 39 Wasserstoff und 8 bis 12 Proc. Stickstoff. — *Comptes rendus T. LXI, p. 830. (1865).*

9,45 Cubikcent. in 13 Minuten

2,43 " " 5 "

8,05 " " 42 "

3,15 " " 60 "

23,08 Cubikcent. in 2 Stunden

Von diesem Gas waren 20,76 Cubikcent. Kohlenoxyd. Reines Eisen ist also fähig in Rothglühhitze 4,15 Volumen Kohlenoxyd aufzunehmen und nach der Abkühlung zu behalten. Diese Thatsache wurde durch verschiedene andere Versuche bestätigt. Es erklärt sich hieraus, wenn auch nicht vollständig, die große Menge Kohlenoxydgas, die unter den natürlichen Gasen des Eisens in den Versuchen 1, 2 und 3 wahrgenommen wurde. Wie die Eigenschaften des Eisens durch die Gegenwart einer Substanz geändert werden, die ohne jeden metallischen Charakter auf einem so seltsamen Wege eingeschlossen wird, und unter dem Einfluß der Hitze zu jeder Zeit mit der elastischen Spannung eines Gases wieder herstellbar ist, bleibt ein Gegenstand, den die Metallurgen der Untersuchung würdig finden mögen.

Die Beziehung des metallischen Eisens zum Kohlenoxydgas sind überhaupt sehr eigenthümlich, und können nicht verfehlen einen Einfluß auf den wichtigen Vorgang der Stahlbildung zu üben. Die Wirkung des Kohlenoxydgases bei dem gewöhnlichen Cementationsproceß des Eisens mit Holzkohlen, die schon lange sorgfältige Beobachter erkannten, muß jetzt nach der neuen schönen Untersuchung des Hrn. Margueritte¹⁾ als außer allem Zweifel gestellt erachtet werden. Bisher wurde angenommen, daß die zersetzende Wirkung des Eisens auf Kohlenoxyd nur an der äußeren Oberfläche des Metalles stattfindet. Ein Oberflächentheilchen des Eisens soll die Hälfte des Kohlenstoffs aufnehmen, die zu einem Aequivalent Kohlenoxyd (C_2O_2) gehört, während die zurückbleibenden Elemente als Kohlensäure (CO_2) in die Luft hinein diffundiren, um von den nahen Kohlen wieder Kohlenstoff aufzunehmen und sich

1) *Annales de Chimie* 4. Ser. T. VI, 1865.

so befähigen die erste Wirkung zu wiederholen. Es ist jetzt ersichtlich, daß dieser Proceß nicht auf die Oberfläche der Eisenstange beschränkt zu seyn braucht, sondern in Folge der vorangegangenen Durchdringung mit Kohlenoxyd durch die ganze Substanz des Metalles vor sich gehen kann. Die directe Berührung und Einwirkung des Kohlenstoffs (sowohl des Diamanten wie der Holzkohle) auf Eisen gestattet Gufseisen aber nicht Stahl zu erzeugen. Die Diffusionswirkung des Kohlenoxyds scheint eigentlich das Mittel zu seyn den Kohlenstoff durch die ganze Eisenmasse zu verbreiten, und das Blasige der Stange bekundet die nothwendige Erzeugung und Entwicklung von Kohlensäure, die aus der Zersetzung des Kohlenoxyds im Innern der Stange herrührt.

Aus der Untersuchung selbst ergibt sich, weshalb die Stahlbildung durch oft wiederholten Wechsel der Temperatur nicht gefördert wird. Die niedrigste Rothgluth oder selbst eine noch tiefere Temperatur zeigt sich der Absorption des Kohlenoxyds durch Eisen oder der Sättigung des Metalles mit diesem Gas am günstigsten; dagegen ist eine weit höhere Temperatur erforderlich um das Metall zu befähigen Kohlenoxyd zu zersetzen, den Kohlenstoff sich anzueignen und Stahl zu werden. Der Einfluß einer hohen Temperatur ist von Hrn. Margueritte sehr klar gemacht. Es scheint danach als müsse der Proceß der Stahlbildung in zwei bestimmte Vorgänge, die bei verschiedenen Temperaturen erfolgen, getheilt werden; durch den ersten gelangt das Kohlenoxydgas in das Eisen, durch den zweiten wird das eingedrungene Kohlenoxydgas zersetzt. Ist das Kohlenoxydgas einmal fest vom Eisen eingeschlossen, so kann das Metall abgekühlt, an der Luft aufbewahrt werden und das zweite Erhitzen auf lange Zeit hinausgeschoben werden. Solche Temperaturwechsel kommen wahrscheinlich durch Zufall bei dem gewöhnlichen langen Cämentationsproceß vor; sie könnten aber mit Vortheil zweckmäßig geregelt und dadurch die Dauer des Processes abgekürzt werden.

Antimon wurde als ein höchst krystallinisches Metall sowohl über wie unter dem Schmelzpunkt des Metalls dem Wasserstoff ausgesetzt, und nachher in üblicher Art ausgepumpt, doch kein Wasserstoff dabei erhalten.

VI. Inductionsströme beim Tordiren von Eisendrähnten, durch welche ein galvanischer Strom geleitet wird; von G. Wiedemann.

Die durch die Torsion bewirkten Drehungen der Molecularmagnete in Magnetstäben können zum Auftreten von Inductionsströmen Veranlassung geben, welche die Stäbe in der Richtung ihrer Axe durchfließen oder auch in einer Drahtspirale verlaufen, in deren Axe die Stäbe befestigt sind. Diese beiden Erscheinungen sind von Wertheim und Matteucci benutzt worden, um die Aenderungen des temporären und permanenten magnetischen Momentes von Eisen- und Stahlstäben bei der Torsion zu bestimmen, welche sich indess genauer und vollständiger durch directe Messung des Magnetismus der Stäbe mittelst der Ablenkung eines vor ihnen aufgehängten magnetisirten Stahlspiegels verfolgen lassen.

In gleicher Weise entstehen auch Inductionsströme, wenn ein Eisendraht tordirt wird, durch welchen ein galvanischer Strom geleitet wird oder geleitet worden ist. Ich erlaube mir, als Nachtrag zu meinen früheren Versuchen über ähnliche Gegenstände, einige in dieser Richtung angestellte Experimente mitzutheilen.

1. Zwischen einer auf einem Brett befestigten Klemme von Messing und einer zweiten, mit einem Theilkreis versehenen messingenen Klemme, welche in einem, auf das Brett aufgeschraubten messingenen Lager sich drehen konnte, war ein wohl ausgeglühter Eisendraht von 1,3^{mm} Durch-

messer und 400^{mm} Länge ausgespannt. (Vgl. die Beschreibung des Torsionsapparates Pogg. Ann. Bd. CXVII, S. 203). Der Draht war mit einer Spirale von Kupferdraht umgeben, deren Enden mit dem etwa 3^m von dem Torsionsapparat entfernten Multiplicator eines Siegelgalvanometers verbunden waren. Es wurde nun ein galvanischer Strom von einem Bunsen'schen Element durch den Eisendraht geleitet und derselbe durch Drehen der drehbaren Klemme tordirt. Die Ablenkung des Spiegels des Galvanometers zeigte dabei die Bildung eines Inductionsstromes an. Nach dem Auftreten desselben stellte sich der Spiegel in seine frühere Ruhelage ein, zum Beweise, daß die Ablenkung desselben nicht durch die Magnetisirung des tordirten Eisendrahtes direct hervorgerufen seyn konnte.

Durchfließt der durch den Eisendraht geleitete Strom denselben in der Richtung von der drehbaren zur festen Klemme (*von vorn nach hinten*), so hat der bei der Torsion des Drahtes erzeugte Inductionsstrom in den Windungen der Spirale die gleiche Richtung, wie die ist, in welcher die Drehung der drehbaren Klemme, also die Torsion des Drahtes erfolgt ist, gleichviel ob dieselbe in dem einen oder anderen Sinne stattgefunden hat. Beim Detordiren des Drahtes zeigt sich dann ein entgegengesetzt gerichteter Inductionsstrom. Wird die Richtung des durch den Draht hindurchgeleiteten Stromes umgekehrt, so wechselt damit auch die Richtung der durch die Torsion und Detorsion desselben erzeugten Inductionsströme.

Auch wenn nach dem Oeffnen des hindurchgeleiteten Stromes der Draht tordirt und detordirt wird, treten in der umgebenden Spirale Inductionsströme auf, welche die gleiche Richtung haben, wie die Inductionsströme beim Tordiren des Drahtes während des Hindurchleitens des Stromes.

Durch die Annahme drehbarer Molecularmagnete lassen sich diese Phänomene genügend erklären. Wird durch den Draht ein Strom z. B. von der drehbaren zur festen Klemme geleitet, so stellen sich die Molecularmagnete so, daß sie für einen durch die Axe des Drahtes mit dem

Strom fortschwimmenden Beobachter ihre Nordpole nach links wenden, und beharren auch noch nach dem Aufhören des Stromes in dieser Lage. Wird nun der Draht so tordirt, daß z. B. für einen vor der drehbaren Klemme stehenden Beobachter dieselbe in der Richtung der Drehung der Uhrzeiger gedreht wird, so werden hierbei nach den früheren Beobachtungen die Molecularmagnete ihre Südpole dem hinteren Ende des Drahtes an der festen Klemme zuwenden, woselbst also der Draht einen Südpol erhält. In der Inductionsspirale muß demnach ein Inductionsstrom entstehen, der dem Draht eine entgegengesetzte Polarität ertheilen würde, also um den Draht in derselben Richtung fließen müßte, in der die Drehung der drehbaren Klemme erfolgt ist. — Bei der Detorsion kehren die Molecularmagnete in ihre frühere Lage zurück, und es muß ein entgegengesetzt gerichteter Inductionsstrom auftreten, der sie für sich durch seine elektromagnetische Wirkung daran hindern würde. Bei Umkehrung der Richtung des durch den Draht geleiteten Stromes oder der Torsion muß sich entsprechend auch die Richtung der Inductionsströme umkehren.

2. Es wurde ferner ein ausgeglühter Eisendraht wie vorhin in den Torsionsapparat eingeschraubt und durch denselben ein galvanischer Strom geleitet. Nach dem Oeffnen des letzteren wurde die feste und die drehbare Klemme, zwischen denen der Draht ausgespannt war, mit dem Multiplicator des Spiegelgalvanometers verbunden. Wurde jetzt der Draht in dem einen oder anderen Sinne tordirt, so zeigte die Ablenkung des Magnetspiegels wiederum das Auftreten von Inductionsströmen an. Die Richtung dieser Ströme ist stets die gleiche, wie die Richtung des vorher durch den Draht hindurchgeleiteten Stromes, mag nun die Torsion in dem einen oder anderen Sinne erfolgen. Es tritt also gewissermaßen der Strom, welcher durch den Draht geleitet worden war, beim Tordiren desselben wieder hervor. Wurde sodann der Draht detordirt, so zeigte

sich ein neuer Inductionsstrom von entgegengesetzter Richtung.

Auch die Bildung dieser Inductionsströme ist ohne Schwierigkeit abzuleiten. Durch den Strom, welcher durch den Eisendraht hindurch geleitet wird, werden seine Molecularmagnete transversal, mit ihren Axen senkrecht gegen die Axe des Drahtes gestellt. Wird nun der Draht tordirt, so werden die Molecularmagnete auf die eine oder andere Art aus ihrer transversalen Lage abgelenkt, und dabei muß ein Inductionsstrom entstehen, der für sich dieselben wieder in jene Lage zurückführen würde, d. h. der die gleiche Richtung hat, wie der vorhin durch den Draht hindurch geleitete Strom. — Da beim Detordiren die Molecularmagnete mehr oder weniger vollständig in ihre transversale Lage zurückkehren, so muß der dabei sich bildende Inductionsstrom eine solche Richtung haben, daß er dieser Bewegung entgegenwirkt, er muß also dem durch den Draht hindurchgeleiteten Strom entgegengerichtet seyn.

Carlsruhe d. 20. Nov. 1866.

VII. *Notiz über die Mineralvarietäten und allotropen Modificationen;*
von Dr. Albrecht Schrauf.

(Aus den Sitzb. der Wien. Akad. Octob.-Heft Jahrg. 1866;
 vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß die Topase der verschiedenen Fundorte verschiedene Axenwinkel und Brechungsexponenten besitzen, und eben dieser Fall zeigte sich durch die Untersuchungen von Des Cloizeaux und mir am Beryll, Apatit und mehreren anderen Mineralspecies.

Der Grund dieser Erscheinung ist meines Wissens nirgends angegeben noch gesucht worden; anfangs glaubte

ich denselben in einer bedeutend variablen chemischen Zusammensetzung suchen zu müssen, allein sowohl ein sorgsames Eingehen auf die chemischen Verhältnisse, als auch die Bestimmung der fehlenden Daten für die Dichtigkeit läßt den Grund in der Abhängigkeit der optischen Constanten von der Dichte erkennen.

Es variiren wohl die Brechungsexponenten, allein die Constanz des Refractions- und Dispersionsvermögens bewährt sich auch hier.

Bereits in einer früheren Abhandlung habe ich die Formel

$$\mu^2 = 1 + ZGD \frac{v^2}{\lambda^2} X,$$

angenommen. Aus den letzten Versuchen von Tyndall kann — wie ich an einem andern Orte ausführlich begründen werde — geschlossen werden, daß sich sowohl die Intensität als auch die verzögernde Kraft als eine Function von der Wellenlänge betrachten lassen. Führt man sowohl die Erwägungen als auch die Begriffe und Zeichen von Refractions- und Dispersionsvermögen in der obigen Formel ein, so erhält man schließlic die Gleichung

$$\mu^2 = 1 + D \left[M + \left(\frac{N}{\lambda} \right)^2 \right] = R^2 + \frac{D^2}{\lambda^2}$$

in welcher ZG den Charakter einer Constanten an sich trägt und vernachlässigt ward. Die Formel selbst mag vorderhand als eine empirische angesehen werden.

Um jedoch eine Berechnung vornehmen zu können, sind für Krystalle einige Vorbestimmungen nöthig. Man besitzt nämlich für die Krystalle bloß die Angabe einer mittleren Dichte, wie sie aus den Volumsbestimmungen folgt und von drei Brechungsexponenten.

Um beide Daten homogen zu machen, kann man entweder aus den Brechungsexponenten die Dichte nach den drei Axenrichtungen die sogenannte »axiale Dichte«, oder aus den drei Exponenten einen »mittleren« Werth derselben, entsprechend der mittleren bekannten Dichte, zu berechnen versuchen.

Um die Anwendbarkeit der obigen Formel selbst zu prüfen, kann man beispielsweise für Topas aus den bekannten Daten — mittlere Dichte und den drei Brechungsexponenten — vorerst einen mittleren Werth des Refraktionsvermögens und hieraus die drei Werthe der axialen Dichte berechnen. Geht man mit letzterem in die drei Dispersionscoefficienten ein, so müssen die erhaltenen drei Werthe des Dispersionsvermögens ident seyn.

Die Zahlen lauten:

Topas.

$$\alpha_s = 1,61791 \quad \alpha_n = 1,63506 \quad \sqrt{(1 + D_\alpha M)} = 1,60937$$

$$\beta_s = 1,61079 \quad \beta_n = 1,62745 \quad \sqrt{(1 + D_\beta M)} = 1,60238$$

$$\gamma_s = 1,60440 \quad \gamma_n = 1,62539 \quad \sqrt{(1 + D_\gamma M)} = 1,60031$$

$$D = 3,50 \quad \text{ber. } M = 0,0005812 \quad D_\alpha = 3,5397$$

$$D_\beta = 3,4876$$

$$D_\gamma = 3,4717$$

Mittelst dieser axialen Dichte berechnen sich aus den Dispersionscoefficienten die Werthe von N^2

$$D_\alpha N^2 = 0,01329 \quad D_\alpha = 3,5397 \quad N^2_\alpha = 0,0048542$$

$$D_\beta N^2 = 0,01303 \quad D_\beta = 3,4876 \quad N^2_\beta = 0,0048302$$

$$D_\gamma N^2 = 0,01300 \quad D_\gamma = 3,4717 \quad N^2_\gamma = 0,0048398$$

welche unter sich vollkommen übereinstimmen.

Da die Formel, also genügt, um die optischen Erscheinungen zu umfassen, kann dieselbe auch bei den Mineralvarietäten angewendet werden.

Die optischen Beobachtungen an nachfolgenden *Mineralvarietäten* sind von Rudberg, Heusser, Des Cloizeaux und von mir. Die Volumbestimmungen sind an den von mir optisch untersuchten Prismen von mir selbst, an zahlreichem übrigem Materiale, um große Genauigkeit zu erreichen, von meinem Freunde und ehemaligen Hörer Hrn. Brezina bestimmt worden.

Topas. Die Messungen Rudberg's beziehen sich auf brasilianischen Topas, die von Heusser auf Schneckensteiner Vorkommnisse; wegen der Mangelhaftigkeit der letzteren ist nur $\mu\rho$ zu benutzen. Da von den erwähnten

Autoren keine Angaben über die Dichte der Originalstücke vorliegen, ist von vornherein eine strenge Uebereinstimmung nicht zu erwarten. Die angeführten Zahlen stimmen jedoch ganz gut mit den Mittelwerthen gröfserer Reihen von Messungen.

Br. T. $D = 3,5332$ $\alpha = 1,62408$ $\beta = 1,61668$ $\gamma = 1,61452$
 Sn. T. $= 3,5582$ $= 1,62898$ $= 1,61965$ $= 1,61800$

Br. T. $M_\alpha = 0,0006014$ $M_\beta = 0,0005905$ $M_\gamma = 0,0005879$
 Sn. T. $= 0,0006008$ $= 0,0005898$ $= 0,0005878$

Br. T. ber. mittl. $\mu = 1,61905$ ber. mittl. $M = 0,0005933$
 Sn. T. $= 1,62221$ $= 0,0005928$

Apatit. An Exemplaren von Zillerthal (Z) beobachtete Heusser, an solchen von Jumilla (J), ich die Brechungsexponenten.

J $D = 3,221$ $\omega = 1,63896$ $\varepsilon = 1,63448$
 Z $= 3,240$ $= 1,64607$ $= 1,64172$

J $M_s = 0,0006769$ $M_t = 0,0006710$ ger. mitt. $M = 0,0006749$
 Z $= 0,0006821$ $= 0,0006769$ $= 0,0006803$

Beryll. Für diese Species sind im Nachfolgenden meine Beobachtungen zu Grunde gelegt, welche, da sie μ_A und μ_N geben, über die Dispersion ein annäherndes Urtheil und durch die Elimination der Berechnung des blofsen Refraktionscoëfficienten $\Re = \sqrt{1 + DM}$ gestatten.

Bedeutet N das Vorkommen von Nertschinsk, E von Elba, Gr von Grao Mógor, Sm von Smaragd aus Peru, so ist

	D	ε	ω	ger. mitt. \Re	ger. mitt. M
N.	2,6843	1,56165	1,56630	1,5536	0,0006869
		1,58393	1,58818		
E.	2,6952	1,56450	1,57028	1,5597	0,0006879
		1,58261	1,58884		
Gr.	2,7255	1,57148	1,57762	1,5631	0,0006891
		1,59542	1,60321		

Man kann aber auch die Messungen von Des Cloizeaux benutzen, wodurch sich folgende Zusammenstellung ergibt. Die Zahlen beziehen sich auf $\mu_{\gamma\gamma}$.

N.	$D=2,6842$	$\varepsilon_{\gamma\zeta}=1,5696$	$\omega_{\gamma\zeta}=1,5742$	ber. mitt. $\mu=1,57274$
E.	$=2,6952$	$=1,5715$	$=1,5771$	$=1,57523$
Gr.	$=2,7255$	$=1,5796$	$=1,5768$	$=1,58447$
Sm.	$=2,6986$	$=1,5780$	$=1,5841$	$=1,57884$

N.	$M_1=0,0007050$	$M_\omega=0,0007120$	ber. mitt. $M=0,0007097$
E.	$=0,0007050$	$=0,0007134$	$=0,0007106$
G.	$=0,0007092$	$=0,0007201$	$=0,0007164$
Sm.	$=0,0007139$	$=0,0007615$	$=0,0007456$

Dichroit. Schliesslich lassen sich die Beobachtungen von Des Cloizeaux und mir am Dichroit von *C*, Ceylon, und *O*, Orijarvi, benutzen.

<i>C</i>	$D=2,5748$	$\alpha_\zeta=1,543$	$\beta_\zeta=1,542$	$\gamma_\zeta=1,537$
			ber. mitt. $\mu=1,54069$	
<i>O</i>	$D=2,5824$	$\alpha_\zeta=1,541$	$\beta_\zeta=1,537$	$\gamma_\zeta=1,533$
			ber. mitt. $\mu=1,53730$	

<i>C</i>	$M_1=0,0006934$	$M_\beta=0,0006902$	$M_\gamma=0,0006840$
		ber. mitt. $M=0,0006898$	
<i>O</i>	$M_\alpha=0,0006867$	$M_\beta=0,0006838$	$M_\gamma=0,0006770$
		ber. mitt. $M=0,0006825$	

Vergleicht man die in den vorhergehenden Beispielen berechneten Brechungsvermögen für die angeführten Mineralvarietäten, so ist die Uebereinstimmung durchgehends eine sehr nahe, so dass man — vielleicht mit Ausnahme von Smaragd — an die Identität der Materie zu glauben gezwungen ist. Es zeigen alle diese angeführten Beispiele deutlich, dass die Varietäten der optischen Eigenschaften der verschiedenen Mineralvorkommnisse nur Folge der verschiedenen Dichte ist.

Im Mineralreiche treten aber noch *Allotropien* wie die des kohlensauren Kalkes, die der Titansäure auf, welche glücklicherweise optisch bestimmt, sich berechnen lassen, und dadurch sowohl für die Theorie der Allotropien, auch für die hierselbst verfolgten Zwecke von Wichtigkeit sind.

Da jeder chemischen Verbindung eine besondere Krystallgestalt entsprechen soll, so sind diese Allotropien wahrhafte Ausnahmen und es stellt sich die Frage ein: ob, trotz

chemischer Identität, nicht eine atomistische Aenderung des Stoffes — genügend, auch das Licht zu afficiren ¹⁾ — die krystallographische Ausbildung verursacht habe.

Wäre hingegen die Substanz bezüglich ihrer Atomistik ident geblieben, und nur etwa im multiplen Aequivalentsverhältnisse aufgetreten, dann muß die obige Formel auf sie anwendbar und die für mittlere Werthe der Brechungs-exponenten berechneten Brechungs- und Dispersionsvermögen M und N gleich seyn.

Aragonit, Calcit.

C.	$D = 2,73$	$\omega_s = 1,65308$	—	$\varepsilon_s = 1,48391$
		$\omega_n = 1,68330$	—	$\varepsilon_n = 1,49780$
A.	$D = 2,94$	$\alpha_s = 1,68061$	$\beta_s = 1,67631$	$\gamma_s = 1,52749$
		$\alpha_n = 1,71011$	$\beta_n = 1,70509$	$\gamma_n = 1,54226$

Aus diesen Zahlen folgen nachstehende berechnete mittlere Werthe zur Vergleichung:

C.	$\sqrt{1 + DM} = 1,5801$	$M = 0,0007185$
	$DN^2 = 0,001931$	$N^2 = 0,00904$
A.	$\sqrt{1 + DM} = 1,6178$	$M = 0,0007115$
	$DN^2 = 0,001923$	$N^2 = 0,00845$

Außer dieser Gruppe Aragonit und Calcit existirt in schönen Krystallen auch die trimorphe Gruppe der Titansäure: Anatas, Brookit und Rutil. Wohl ist Brookit nicht bestimmt, allein für Anatas habe ich, für Rutil Pfaff (Pogg. Ann. 127) die Brechungsexponenten bestimmt.

Berechnet man aus diesen Angaben die mittleren Werthe, so zeigt sich das Refractionsvermögen beider Minerale gleich

Anatas, Rutil.

A.	$D = 3,95$	$\omega = 2,511$	$\varepsilon = 2,475$
R.	$= 4,20$	$= 2,516$	$= 2,650$
A.	ber. mitt. $\mu = 2,499$	ber. mitt. $M = 0,0017167$	
R.	$= 2,560$	$= 0,0017098$	

1) Vergl. meine demnächst erscheinenden *Optischen Studien*.

Aus den bisherigen Untersuchungen folgte aber, daß durch das Brechungsvermögen die verzögernde Kraft der Materie dargestellt wird, daß somit von der Gleichheit der Function *M* (in Verbindung mit den chemischen Merkmalen) auf die absolute Identität der Materie, auch bezüglich Moleculargruppierung geschlossen werden darf.

Wendet man dies auf die Theorie der allotropen Stoffe an, so muß man noch vorausschicken, daß, analog wie jeder chemischen Verbindung, nur *eine* Krystallform angehört, auch jeder Stoff *eine* specielle, nur ihm angehörende, und denselben charakterisirende moleculare Formel besitzt¹⁾.

Da sich also für die obigen *allotropen* Gruppen identes Refraktionsvermögen, d. i. Einwirkung der Materie auf das Licht, zeigt, so kann man mit Gewißheit voraussetzen, daß die Ursache dieser *Allotropien* nicht in einer *atomistischen* Aenderung der Materie, sondern nur in dem Auftreten verschiedener *Aequivalente derselben identer Materie* zu suchen ist.

Für die Zwecke der Mineralogie lassen diese Untersuchungen noch außerdem erkennen, daß diese Mineralspecies, welchen noch manche, hier nicht erwähnte, namentlich aber Glimmer, beizuzählen sind, trotz einiger durch die Individualität des Fundorts hervorgebrachter Verschiedenheiten, nicht auf Grund optischer Variationen in Unterabtheilungen zerfällt werden dürfen, indem die stattfindenden Aenderungen, wenn auch scheinbar regellos, doch nur Ausfluß eines bekannten Gesetzes sind.

Das Vorkommen von Allotropien beschränkt sich aber nicht auf die unorganische Natur, sondern wenn auch un-

- 1) Jede chemische Verbindung wird bestimmt durch *einen* bestimmten physikalischen Charakter, *eine* Krystallgestalt, durch *eine* chemische Formel.

Man könnte Isomorphie und Polymerie in eine Reihe stellen, und sich isomorphe Körper als variable Multipla *einer* Grundgestalt denken. Wahre Isomeren identer Materie existiren nicht.

ter dem Namen der Isomerie sind noch mehr Beispiele in den organischen Reihen.

Von den letzteren habe ich bereits vor einiger Zeit (Dies. Ann. Bd. 119) die Beobachtungsdaten mitgetheilt, kann daher hier wohl im Kurzen die Werthe des Refractions- und Dispersionsvermögens mittheilen. Sind obige Erwägungen bezüglich der optischen Werthe von *Polymerien* richtig, so müssen auch die Zahlen von *M* und *N* ident seyn;

Es sind auch in nachstehenden

{ Aldehyd	$C_2 H_4 O$	$M = 0,001239$	$N^2 = 0,01416$
{ Buttersäure	$C_4 H_8 O_2$	$= 0,001243$	$= 0,01376$
{ Aceton	$C_3 H_6 O$	$= 0,001345$	$= 0,01576$
{ Capronsäure	$C_6 H_{12} O_2$	$= 0,001351$	$= 0,01535$
{ Valeral	$C_5 H_{10} O$	$= 0,001451$	$= 0,01672$
{ Valerians. Amyl	$C_{10} H_{20} O_2$	$= 0,001450$	$= 0,01630$

die Werthe einander gleich. Man kann daher annehmen, die in diesen Stoffen auftretende Materie ist ident nur im wechselnden Multiplum gebunden.

Anders zeigen sich die Verhältnisse bei den organischen Isomerien. Den früheren Entwicklungen zufolge können diese Isomerien entweder als Polymerien der identen Materie betrachtet werden, oder sie sind procentuale Isomerien (möglich auch Polymerien), in welchen jedoch die Materie nicht mehr ident ist, sondern die auftretenden Grundstoffe Modificationen erlitten haben. Man könnte diesen letzten Fall, um ihn sowohl von den früher besprochenen Allotropien, also auch von den Polymerien oder Metamerien einer identen Materie zu trennen, mit dem Worte *Allomerie* bezeichnen. Alle meine früheren minder präcis vorgetragenen Sätze über diesen Gegenstand ziehe ich zurück.

Durch Vergleichung der Refractions- und Dispersions-äquivalente \mathcal{M} und \mathcal{N} läßt sich das Vorkommen beider Annahmen in der Natur beweisen.

Die Derivaten der Fettsäuren und deren Methylverbindungen sind Metamerien analogen chemischen und physi-

kalischen Charakters, könnten daher eventuell als Polymerien betrachtet werden.

Die Zahlenwerthe sind:

		\mathfrak{M}	\mathfrak{R}
{ Propionsäure	$\text{C}_3\text{H}_5 \Theta_2$	0,0859	8,325
{ Essigsäures Methyl	$\text{C}_2\text{H}_5 \Theta_2$	0,0873	8,345
{ Valeriansäure	$\text{C}_5\text{H}_{10} \Theta_2$	0,1333	12,372
{ Propions. Aethyl	$\text{C}_5\text{H}_{10} \Theta_2$	0,1327	12,161.

Allein die Identität des optischen Charakters beschränkt sich nur auf diese und ähnliche Fälle analoger, durch Derivation auseinander entstandener chemischer Verbindungen. Höhere selbstständige Verbindungen, selbst wenn sie bisher als isomer angesehen wurden, haben verschiedene optische Werthe, und daher auch nothwendiger Weise verschiedene Molecularzustände der Materie

		\mathfrak{M}	\mathfrak{R}
{ Mandelöl	$\text{C}_{10}\text{H}_{18} \Theta$	0,2449	21,835
{ Cajeputöl	$\text{C}_{10}\text{H}_{18} \Theta$	0,2344	30,960
{ Anilin	$\text{C}_6\text{H}_7 \text{N}$	0,1605	31,550
{ Picolin	$\text{C}_6\text{H}_7 \text{N}$	0,1472	17,880

und ähnliche Fälle lassen sich bereits aus der Kenntniss der höheren procentual-isomeren Reihen angeben und ich verweise bezüglich derselben auf die Capitel XI, XIII, XIV meiner *optischen Studien*.

Hiermit scheint meine Ansicht über die *Allomerien* mehr als genügend gerechtfertigt.

VIII. Ueber die Verbindungen des Selen's mit dem Jod; von R. Schneider.

In seiner kürzlich veröffentlichten Abhandlung über die Zinnselelide¹⁾ hat der Verf. — in Uebereinstimmung mit

1) Diese Annalen, Bd. 127, S. 631.

einer älteren Angabe von Trommsdorff¹⁾ — darauf aufmerksam gemacht, daß zwischen dem Selen und dem Jod ein nur schwaches Vereinigungsstreben besteht. Wie richtig dieß auch ist, so giebt es doch Bedingungen, unter denen diese beiden Elemente zu Stoffen vereinigt werden können, die den Charakter wenn auch loser, doch wahrer chemischer Verbindungen an sich tragen. Solcher Verbindungen bestehen nach den Beobachtungen des Verf. zwei: ein *Jodür* (SeJ) und ein *Jodid* (SeJ_2), die, wie man sieht, den entsprechenden Bromverbindungen analog zusammengesetzt sind.

1. Selenjodür (SeJ).

Schon in seiner Abhandlung über das Selenbromür²⁾ hat der Verf. angegeben, daß wenn man ein Gemisch aus gleichen Mol. Selenbromür und Jodäthyl — (was nahezu auch gleichen Gewichtstheilen beider Stoffe entspricht) — einige Zeit in einem verschlossenen Gefäße sich selbst überläßt, Zersetzung eintritt unter Bildung von Selenjodür und Bromäthyl. Auf dieß Verhalten muß hier etwas näher eingegangen werden.

Selenbromür und Jodäthyl vermischen sich, anscheinend ohne sofort auf einander einzuwirken, zu einem gleichmäßigen braunen Fluidum. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich aus diesem eine schwarzgraue, zähflüssige, halbmatt glänzende Masse aus, die durch Schütteln in der Flüssigkeit vertheilt, schnell wieder als besondere Schicht zu Boden sinkt. Nach 12 bis 24 Stunden wird diese zähe Masse fest und krystallinisch. Die darüber stehende, leicht bewegliche Flüssigkeit zeigt eine dunkelbraune Farbe.

Denselben Erfolg erzielt man, nur in weit kürzerer Zeit, wenn man gleiche Mol. Selenbromür und Jodäthyl in ein Glasrohr einschließt und dieses einige Stunden bis gegen 100° erhitzt. Nach dem vollständigen Erkalten des Rohrs findet man zu unterst in demselben eine vollkom-

1) Neues Journal der Pharm. 12, 2, 45.

2) Diese Annalen, Bd. 128, S. 330.

men gleichmäßige, graue krystallinische Masse, darüber eine leicht bewegliche, braune Flüssigkeit.

Unterwirft man, mag die Reaction bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur verlaufen seyn, den Inhalt des Rohrs der Destillation, so geht wenig über 40° ein durch etwas mitverdampftes Jod licht rosa gefärbtes, leicht bewegliches Fluidum über, das sich in jeder Beziehung wie Bromäthyl verhält. Dasselbe erscheint nach dem Schütteln mit etwas Quecksilber vollkommen farblos, brennt mit grünesäumter Flamme und siedet bei 41° C.

Wird, nachdem das Bromäthyl abdestillirt ist, der Rückstand in dem Rohr vorsichtig weiter erhitzt, so schmilzt derselbe unter Auftreten von etwas Joddampf bei 68 bis 70° zu einer homogenen, dunkel schwarzbraunen, in dünnen Schichten mit brauner Farbe durchscheinenden Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer stahlgrauen, krystallinisch-körnigen Masse erstarrt. Diese zeigt die Zusammensetzung des Selenjodürs.

1) 1,339 Grm. derselben, Anfangs im Wasserbade, zuletzt im Luftbade so lange auf 100° erhitzt, als noch Gewichtsabnahme stattfand, hinterließen 0,518 Grm. Selen. Es betrug also die Menge des verflüchtigten Jods 0,821 Grm.

2) 1,215 Grm., mit Wasser übergossen, dem so lange schweflige Säure in kleinen Mengen zugesetzt wurde, bis die Flüssigkeit sich auch nach einigem Stehen nicht mehr gelb färbte, hinterließen 0,480 Grm. Selen von krystallinisch-körniger Beschaffenheit; aus der Lösung wurden 1,350 Grm. Jodsilber gefällt.

Diese Zahlen entsprechen in genügender Weise der Formel SeJ , wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

		Gefunden	
		I.	II.
Se =	79,5	38,5 Proc.	38,69
J =	127	61,5 "	61,41 (Diff.)
	<hr/> 206,5	<hr/> 100.	39,50 60,08

Hiernach ist klar, daß die Wirkung des Selenbromürs auf Jodäthyl im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:



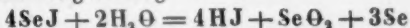
Aber auch durch directe Vereinigung von Selen und Jod kann Selenjodür erhalten werden. Reibt man nämlich Selen und Jod in dem Verhältniß, wie sie im Selenjodür enthalten sind, innig zusammen, so nimmt die Masse vorübergehend eine ganz weiche, schmierige Consistenz an; nach kurzer Zeit wird dieselbe wieder fest und krystallinisch und kann nun leicht zu einem feinen Pulver zerrieben werden. Diefs schmilzt bei etwa 70° zu einer nach dem Erkalten stahlgrauen, krystallinischen Masse, die in ihren Eigenschaften mit dem aus Selenbromür und Jodäthyl erhaltenen Selenjodür vollkommen übereinstimmt.

Das Selenjodür gehört zu denjenigen Verbindungen, die ihre Bestandtheile nur sehr lose gebunden enthalten. Schon bei gewöhnlicher Temperatur läßt dasselbe Jod verdampfen, weit schneller geschieht dies bei höherer Temperatur. Längere Zeit auf 100° erhitzt, verliert es den ganzen Jodgehalt unter Hinterlassung von reinem Selen.

Ebenso wie durch Wärme kann dem Selenjodür das Jod mit Leichtigkeit durch alle diejenigen Stoffe entzogen werden, die als kräftige Lösungsmittel für Jod bekannt sind: so durch Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Weingeist, Jodwasserstoffsäure, Jodäthyl und Bromäthyl. Hieraus erklärt sich auch, daß das bei der Darstellung des Selenjodürs entstehende Bromäthyl braun gefärbt erscheint: es enthält eine geringe Menge Jod gelöst, das dem gebildeten Selenjodür entzogen wurde.

Nach dem eben Angeführten könnte es scheinen, als handle es sich hier nicht sowohl um eine wirkliche chemische Verbindung von Selen und Jod, als vielmehr um ein Gemenge beider Stoffe. Berücksichtigt man indess die Erscheinungen bei der Bildung des Selenjodürs und den niedrigen Schmelzpunkt desselben, so wird man der Ansicht beitreten müssen, daß eine wenn immer lose, doch wahre chemische Verbindung vorliegt.

Dafür spricht auch das Verhalten des Selenjodürs gegen Wasser. Wird nämlich die feingepulverte Verbindung mit Wasser übergossen, so nimmt diese alsbald saure Reaction an von freier Jodwasserstoffsäure und seleniger Säure; zugleich färbt es sich braun, weil die entstandene Jodwasserstoffsäure einem Theile des noch unzersetzten Selenjodürs direct Jod entzieht. — Da das letztere der Fall ist, so kann die Zersetzung selbstverständlich nicht genau nach der Formelgleichung



verlaufen; da indeß nachweislich Jodwasserstoff und selenige Säure entstehen¹⁾, so wird man annehmen dürfen, daß wenigstens ein Theil des Selenjodürs durch das Wasser im Sinne der vorstehenden Gleichung zersetzt werde. Dieser Umstand aber scheint mir mehr für eine wahre chemische Verbindung, als für ein bloßes Gemenge von Selen und Jod zu sprechen.

2. Selenjodid (SeJ_4).

Reibt man Selen und Jod in dem der Formel SeJ_4 entsprechenden Verhältniß innig zusammen, so beobachtet man, wie bei der Darstellung des Selenjodürs (s. oben), vorübergehende Erweichung der Masse mit schnell darauf folgender Erstarrung. Es ist schwer zu beurtheilen, ob hierbei sämtliches Jod sich mit dem Selen verbindet oder ob nur die Bildung von Selenjodür stattfindet, dem der Ueberschuß des Jods mechanisch beigemengt bleibt. — Erhitzt man die erhaltene Substanz, so schmilzt sie bei etwa 75° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen grauen Masse, die sich äußerlich von dem Selenjodür nur durch eine etwas dunklere Farbe (Stich ins Graublau) unterscheidet.

Fügt man zu 1 Mol. (21 Theilen) Selenbromid 4 Mol.

- 1) Es verdient bemerkt zu werden, daß Jodwasserstoffsäure und selenige Säure nur in sehr stark verdünnten Lösungen neben einander bestehen können; wie sie sich beim Zusammentreffen in concentrirten Lösungen verhalten, davon wird weiter unten ausführlicher die Rede seyn.

(33 Theile) Jodäthyl, so findet sofort unter Zischen und Temperaturerhöhung Einwirkung statt: die Flüssigkeit kommt, wenn man nicht durch Eintauchen des Gefäßes in kaltes Wasser die Reaction abschwächt, von selbst (bei etwa 40°) zum Sieden.

Nach beendigter Reaction scheidet sich aus der erkalten Flüssigkeit allmählich eine halb metallisch glänzende, zähflüssige, dunkelblaugraue Masse ab, die zuerst an einzelnen Stellen, allmählich aber völlig krystallinisch erstarrt.

Unterwirft man, nachdem die Ausscheidung der festen Substanz beendet ist, das Ganze der Destillation, so geht zunächst bei wenig über 40° eine leicht bewegliche, durch etwas Jod hellroth gefärbte Flüssigkeit über, die sich ganz wie Bromäthyl verhält. Bei weiterem Erwärmen zeigen sich an den Wänden der Retorte ölige Streifen einer hellbraunen Flüssigkeit, deren kakodylartiger Geruch an Selenäthyl erinnert. Dieselbe konnte nicht in einer zur Analyse ausreichenden Menge erhalten werden.

Der Rückstand in der Retorte, der nach dem Erkalten grau aussieht und ein krystallinisches Gefüge zeigt, ist annähernd nach der Formel SeJ_4 zusammengesetzt.

0,859 Grm. desselben, wiederholt und stark zwischen Fliesspapier abgepresst, hinterliessen nach der Verflüchtigung des Jods 0,110 Grm. = 12,80 Proc. Selen. Die Formel SeJ_4 verlangt 13,53 Proc. Selen. Wahrscheinlich häftete der untersuchten Substanz noch wenig der öligen Verbindung an, wodurch sich natürlich der Selengehalt etwas zu niedrig ergeben mußte.

Nach dem eben Angeführten scheint die Einwirkung des Jodäthyls auf das Selenbromid, in der Hauptsache wenigstens, im Sinne der folgenden Gleichung zu verlaufen:



Einen anderen und zugleich sichereren Weg zur Darstellung des Selenjodids bietet das Verhalten der selenigen Säure zum Jodwasserstoff.

Setzt man zu einer concentrirten wässrigen Auflösung

von seleniger Säure Jodwasserstoffsäure von nicht zu geringer Concentration, so scheidet sich sofort ein dunkel rothbrauner Niederschlag ab, der sich beim Schütteln mit der Flüssigkeit bald zu einer körnigen, schwarzgrauen Masse zusammenballt. Diese Masse, die sich bei der mikroskopischen Betrachtung als vollkommen gleichmäßig und ganz krystallinisch ausweist, besitzt die Zusammensetzung des Selenjodids. Ihre Bildung erklärt sich in folgender Weise:



Es ist rathsam, bei der Darstellung dieses Präparates die Jodwasserstoffsäure der selenigen Säure unter stetem Umschütteln der letzteren ganz allmählich und nur solange zuzufügen, als noch ein deutlicher Niederschlag entsteht. Ein Ueberschuss von Jodwasserstoff ist möglichst zu vermeiden, da durch denselben dem bereits gebildeten Selenjodid ein Theil des Jods entzogen wird¹⁾. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Fließspapier scharf abgepresst und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet.

1) 1,036 Grm. eines auf diese Weise erhaltenen Präparates gaben nach der vollständigen Verflüchtigung des Jods einen Rückstand von 0,143 Grm. Selen.

2) 1,097 Grm. gaben, mit Wasser und dünner schwefliger Säure (wie oben s. S. 629) behandelt, 0,155 Grm. Selen unter Form eines lockeren zarten Pulvers und 1,734 Grm. Jodsilber.

Diese Zahlen führen zu der Formel SeJ_4 .

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
Se =	79,5	13,53 Proc.	13,80
J ₄ =	508	86,47 "	86,20 (Diff.)
	587,5.	100,00.	85,42

Das Selenjodid ist äußerlich dem Selenjodür ähnlich,

1) Etwas Jod löst sich gewöhnlich trotz aller Vorsicht, und daher nimmt die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit auch eine mehr oder weniger intensiv braune Farbe an.

nur unterscheidet es sich von diesem durch eine etwas dunklere, blaugraue Farbe und durch einen etwas höheren Schmelzpunkt (75 bis 80°). Im geschmolzenen Zustande ist es schwarzbraun, in dünnen Schichten mit brauner Farbe durchscheinend und beim Erkalten zu einer grauen, krystallinischen Masse erstarrend.

Wie das Selenjodür, so verliert auch das Jodid nicht nur beim Erwärmen, sondern auch bei der Behandlung mit den bekannten Lösungsmitteln des Jods seinen Jodgehalt vollständig unter Hinterlassung von reinem Selen.

Auch gegen Wasser scheint es sich dem Jodür ähnlich zu verhalten. Das damit in Berührung gebrachte Wasser nimmt bald saure Reaction an und färbt sich hellbraun, offenbar weil die gebildete Jodwasserstoffsäure einem Theile des noch unzersetzten Jodids Jod entzieht. Doch ist der Angriff, den das Selenjodid durch Wasser erfährt, ein langsamer, und daraus erklärt sich, daß diese Verbindung bei ihrer Bildung innerhalb wässriger Lösungen von Jodwasserstoff und seleniger Säure keine wesentliche Zersetzung erleidet.

IX. *Vorläufige Mittheilung über Selencyan und Schwefelcyan; von R. Schneider.*

Bei weiterer Fortsetzung seiner Arbeiten über das Selen hat der Verf. das Verhalten des Selenbromürs gegen Cyansilber einer näheren Untersuchung unterworfen und ist dabei zu bemerkenswerthen Resultaten gelangt.

Es hat sich nämlich gezeigt, daß beim Eintragen von trockenem Cyansilber in eine Auflösung von Selenbromür in Schwefelkohlenstoff Einwirkung stattfindet unter Bildung einer nicht ganz unerheblichen Menge von Selencyan, — des Körpers, der bisher als hypothetisches Radical in der Selen-

cyanwasserstoffsäure und in den Selenocyaniden angenommen wurde.

Das Selencyan wurde aus Schwefelkohlenstoff, worin es übrigens ziemlich schwer löslich ist, in farblosen oder licht gelblich gefärbten, atlasglänzenden, äußerst dünnen Krystallblättchen erhalten, die einen ziemlich geringen Grad von Beständigkeit besitzen. An feuchter Luft färben sie sich durch ausgeschiedenes Selen allmählich roth und lassen zugleich den Geruch nach Blausäure auftreten. Bei der Behandlung mit siedendem Wasser geben sie sofort eine starke Ausscheidung von rothem Selen, während selenige Säure in Lösung tritt und mit den Wasserdämpfen Blausäure entweicht. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickeln sie reichlich Ammoniak; der rothe Rückstand besteht wesentlich aus Selenkalium.

Die bei der Analyse dieser Verbindung bis jetzt erhaltenen Zahlen stimmen in genügender Weise mit der Formel SeCy überein.

Die nabeliegende Vermuthung, daß das Schwefelchlorür (SCl) sich gegen Cyansilber ähnlich wie das Selenbromür verhalten möge, hat sich bei den in dieser Richtung angestellten Versuchen vollkommen bestätigt gefunden.

Wird zu einer Auflösung von Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff trocknes Cyansilber gesetzt, so findet schnell und zwar unter Erwärmung Einwirkung statt, was leicht daran erkannt wird, daß der Geruch nach Schwefelchlorür vollständig verschwindet und daß das Cyansilber sich in ein weißes, krystallinisch-körniges, am Lichte schnell dunkel werdendes Pulver verwandelt. Erwärmt man, sobald der Geruch nach Schwefelchlorür völlig verschwunden ist, das Ganze im Wasserbade bis zum Sieden des Schwefelkohlenstoffs und filtrirt sofort, so scheiden sich aus dem Filtrat beim Erkalten äußerst dünne farblose Krystallblätter in großer Menge aus. Dieselben zeigen nach dem Abpressen zwischen Fließpapier lebhaften Seidenglanz und besitzen einen stechenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch. Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickeln sie

Ammoniak unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelkalium und etwas Rhodankalium.

Bei der Analyse der stark abgepressten und getrockneten Krystalle wurden Zahlen erhalten, die der Formel SCy gut entsprechen.

Die in Rede stehende Substanz besitzt demnach die Zusammensetzung des Radicals, das in den sogenannten Rhodanverbindungen vorausgesetzt zu werden pflegt, und dieselbe darf vielleicht für das Radical Rhodan selbst angesprochen werden.

Sie ist ausgezeichnet durch einen sehr geringen Grad von Beständigkeit. Selbst in luftdicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, nimmt sie bald eine hellgelbe, allmählich eine dunkelgelbe Farbe an, verliert zugleich ihren penetranten Geruch und löst sich dann in siedendem Schwefelkohlenstoff nicht mehr vollständig auf. Dagegen löst sich der gelbe Rückstand mit Leichtigkeit in concentrirter Schwefelsäure zu einer fast farblosen Flüssigkeit, aus welcher durch viel Wasser ein hellgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver gefällt wird.

Fast will es hiernach scheinen, als wenn die gelbe Substanz, in die sich das Anfangs farblose krystallisirte Product allmählich von selbst verwandelt, identisch sey mit dem sogenannten Pseudoschwefelcyan, — eine Vermuthung, deren Richtigkeit indeß noch der weiteren experimentellen Be- weise bedarf.

Ich beschränke mich für jetzt auf diese kurze Mittheilung; bald hoffe ich Ausführlicheres folgen lassen zu können.

Berlin, im December 1866.

X. Ueber die Trennung des Kaliums vom Natrium und mehreren anderen Substanzen vermittelst Platinchlorid; von R. Finkener.

Die Trennung des Kaliums vom Natrium durch Platinchlorid läßt sich auf die übliche Weise nur dann ausführen, wenn die beiden Metalle an Chlor gebunden sind. Nach einem der beiden im Folgenden angegebenen Verfahren gelangt man aber auch in vielen andern Fällen zum Ziel.

Erstes Verfahren.

Das Wesentliche desselben besteht darin, daß man aus einer Lösung der Alkalien, welche Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure enthält, durch Platinchlorid unter Zusatz von Alkohol und Aether ein Gemenge von Kaliumplatinchlorid und schwefelsaurem Natron fällt, und dann das letztere Salz durch eine Chlorammoniumlösung entfernt.

Sind zunächst Schwefelsäure-Salze der Alkalien vorhanden, so löst man diese in einer geräumigen Porcellanschale in wenig Wasser auf, setzt Chlorwasserstoffsäure hinzu und darauf so viel Platinchlorid, daß durch fernern Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht und die Lösung intensiv gelb gefärbt bleibt. Dieselbe wird nun mit Wasser verdünnt, bis beim Kochen alles Kaliumplatinchlorid sich auflöst, und darauf im Wasserbade bis auf ein sehr geringes Volumen eingedampft, so daß sie, wenn viel schwefelsaures Natron vorhanden ist, beim Erkalten unter Umrühren breiig, aber nicht fest wird. Ein stundenlanges Erwärmen der schon eingedampften Masse auf dem Wasserbade muß vermieden werden. Zu dem erkalteten Rückstand setzt man allmählich unter Umrühren, anfangs in kleinen Portionen, das 15 bis 20fache Volumen eines Gemisches aus 2 Vol. Alkohol vom spec. Gew. 0,8 und 1 Vol. Aether, läßt den Niederschlag sich etwas absetzen, bringt ihn auf ein Filtrum und wäscht ihn mit dem Gemisch von

Alkohol und Aether so lange aus, bis das Filtrat vollkommen farblos ist. Der Rückstand besteht aus Kaliumplatinchlorid und schwefelsaurem Natron mit einer geringen Menge von saurem schwefelsaurem Natron, enthält aber kein Platinchlorid, wenn nicht etwa einige beim Eindampfen entstandene grössere Krystalle von schwefelsaurem Natron etwas Mutterlauge einschliessen, was übrigens nicht unbedingt nachtheilig wirkt. Er wird auf dem Filtrum mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Chlorammonium, in welcher das schwefelsaure Natron sich leicht auflöst, möglichst rasch ausgewaschen, bis das Filtrat vollständig frei ist von Schwefelsäure. Füllt man anfangs das Filtrum ein oder zwei Mal bis an den Rand mit der Lösung an, so wird darauf das Papier von derselben benetzt.

Nach der so ausgeführten Trennung der beiden Metalle bleibt noch die Bestimmung des Kaliums in dem mit Chlorammoniumlösung durchtränkten Kaliumplatinchlorid übrig. Zu diesem Zwecke nimmt man, so wie das Auswaschen beendet ist, das Filtrum aus dem Trichter, schlägt den obern Rand zusammen, drückt es auf den Boden eines grossen Porcellantiegels, und trocknet es in einem Luftbade bei etwas über 100° . Nach dem vollständigen Trocknen erhitzt man den Tiegel vorsichtig, bis das Filtrum verkohlt ist, ohne dass es anfängt zu verglimmen, legt einen durchbohrten Deckel auf, leitet Wasserstoffgas hinein und erhitzt wieder gelinde, bis das austretende Wasserstoffgas mit Ammoniak keine Nebel mehr bildet. (Die Reduction des Kaliumplatinchlorids durch Wasserstoffgas geht schon bei 240° ziemlich rasch vor sich). Alsdann lässt man den Rückstand unter Wasserstoffgas erkalten, zieht das Chlorkalium durch Wasser aus, dampft ein, vertreibt noch etwa vorhandenes Chlorammonium und wägt das Chlorkalium, oder bestimmt es, besonders bei geringen Mengen, durch Titriren mit salpetersaurem Silberoxyd. Hat man nur wenig Kaliumplatinchlorid erhalten, so löst man dieses auf dem Filtrum in kochendem Wasser, dampft die Lösung in einem Porcellantiegel ein, vertreibt das Chlorammonium, erhitzt den Rückstand in Wasserstoffgas und titirt in dem Tiegel.

Die Bestimmung des Kaliums aus der Menge des metallischen Platins kann zu hoch ausfallen, besonders wenn bei bedeutenden Mengen schwefelsauren Natrons und einem großen Ueberschuß von Platinchlorid die Lösung so weit eingedampft wurde, daß sich schwefelsaures Natron abschied. Wählt man diesen Weg, so kann man das Auswaschen des Niederschlags mit einer Lösung von Chlorammonium unterlassen.

Das Natrium ist bei nicht zu geringen Mengen zum größern Theil in der Chlorammoniumlösung und zum kleinern in der alkoholischen Lösung enthalten, und kann aus beiden Lösungen durch Abdampfen erhalten werden, was aber sehr mühsam ist.

Sollen andere Verbindungen der Alkalien untersucht werden, so führt man diese durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Schwefelsäure-Salze über, oder versetzt auch nur die Auflösung mit einer zur Bildung von Schwefelsäure-Salzen hinreichenden Menge von Schwefelsäure, wenn die dadurch frei werdende Säure, wie dieß bei der Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Arseniksäure und Borsäure der Fall ist, nicht nachtheilig wirkt. Ein nicht gar zu großer Ueberschuß von Schwefelsäure hat keinen merklichen Nachtheil.

Analysen verschiedener Gemenge von gewogenen Portionen schwefelsauren Kalis und Natrons, auf diese Weise ausgeführt, gaben folgende Resultate:

Angewendet		Erhalten		Daraus berechnet	
I.	0,3902 ^{gram} K_2SO_4	0,3338 ^{gram} KCl		0,3901 ^{gram} K_2SO_4	
	1,1402 Na_2SO_4	0,4430 Pt		0,3912	"
		1,1418 Na_2SO_4			
II.	0,2966 K_2SO_4	0,2535 KCl		0,2962	"
	0,6692 Na_2SO_4	0,3404 Pt		0,3006	"
III.	0,0303 K_2SO_4	0,0260 KCl		0,0304	"
	0,9840 Na_2SO_4	6,95 C. C. $AgNO_3$ ¹⁾		0,0303	"

1) Die angewendete Silberlösung enthielt 5,4^{gram} Silber im Liter.

Angewendet	Erhalten	Daraus berechnet
IV. 0,0022 ^{grm} K_2SO_4	0,65 C. C. $AgNO_3$	0,0028 ^{grm} K_2SO_4
1,5064 Na_2SO_4		
V. 0,9714 K_2SO_4		
0,0286 Na_2SO_4	0,0304 ^{grm} Na_2SO_4	

Die Trennung der beiden Metalle nach dem befolgten Verfahren ist indeß, wie sich auch schon aus der Analyse V ergibt, keine vollständig scharfe, das erhaltene Chlorkalium enthält etwas Natrium und das schwefelsaure Natron etwas Kalium. Näheren Aufschluß hierüber gewähren die folgenden Versuche.

VI. Das aus einer Lösung von 6 Grm. schwefelsauren Kalis und 20 Grm. Chlornatrium nach Zusatz von 14 C. C. Schwefelsäurehydrat auf die beschriebene Weise gefällte und vom schwefelsauren Natron getrennte Kaliumplatinchlorid wurde durch etwas Wasser und Alkohol von dem größten Theil des Chlorammoniums befreit und darauf umkrystallisirt. Die bei Ausführung dieser Operationen erhaltenen vier abfiltrirten Lösungen, nämlich das überschüssige Platinchlorid gelöst in Alkohol und Aether (a), das schwefelsaure Natron gelöst in Chlorammoniumlösung (b), das Chlorammonium gelöst in Wasser und Alkohol (d) und die von dem umkrystallisirten Kaliumplatinchlorid getrennte Mutterlauge (e) wurden nun, jede für sich, weiter untersucht, und zwar wurde in den beiden ersten das Kalium und in den beiden letzten das Natrium bestimmt. Die Lösung (b) enthielt kein Platin.

VII. Der vorige Versuch wurde wiederholt mit den Abänderungen, daß das gefällte Kaliumplatinchlorid vor dem Eindampfen der Lösung nicht erst in kochendem Wasser gelöst, und, als das schwefelsaure Natron durch Chlorammoniumlösung in $1\frac{1}{2}$ Stunden ausgezogen war, vor der weiteren Behandlung noch mit 60 C. C. dieser Lösung in kleinen Portionen 3 Stunden lang ausgewaschen wurde. In diesen 60 C. C. (c) wurde sowohl das Kalium als das Natrium bestimmt.

Die Resultate dieser beiden Versuche sind:

VI.	VII.
a) 0,0017 Grm. KCl	0,0030 Grm. KCl
b) 0,0065 " "	0,0134 " "
c) { — " "	0,0308 " "
— " "	0,0044 " Na ₂ SO ₄
d) 0,0041 " Na ₂ SO ₄	0,0033 " "
e) 0,0092 " "	0,0216 " "

Es sind also folgende drei Fehlerquellen vorhanden:

1. Die Fällung des Kaliumplatinchlorids auf die angegebene Weise ist keine ganz vollständige.

2. Kaliumplatinchlorid wird durch eine Lösung von Chlorammonium zersetzt.

3. Das auf dem beschriebenen Wege erhaltene Kaliumplatinchlorid enthält Natrium.

Bei der Bestimmung des Kaliums aus der Menge des Platins fällt die zweite und vielleicht auch die dritte Fehlerquelle weg, es können dabei aber andere Fehler sich geltend machen.

Erste Fehlerquelle. — Die durch den Alkohol und Aether nicht ausgeschiedene Menge Kalium (0,03 Proc. und 0,06 Proc.) wird gewöhnlich von keinem merklichen Einfluß auf die Genauigkeit einer Analyse seyn. Zu bemerken ist hier aber, daß beim Eindampfen von Kaliumplatinchlorid mit einer großen Menge verdünnter Schwefelsäure in einer Retorte im trocknen Luftstrom bei 100° sich Chlorwasserstoffsäure, wenn auch nur in sehr geringer Menge, verflüchtigt, und daß nach dem Vermischen der eingedampften Lösung mit Alkohol und Aether etwas schwefelsaures Platinoxyd aufgelöst bleibt.

Die Fällung des Kaliums gelingt zwar auch fast vollständig ohne vorheriges Eindampfen der Lösung, aber der dann entstehende Niederschlag scheint neben Kaliumplatinchlorid und schwefelsaurem Natron auch etwas schwefelsaures Kali zu enthalten, und zwar mehr, wenn die Fällung durch Alkohol und Aether plötzlich geschieht, als wenn allmählich, wie dieß die drei folgenden Versuche zeigen.

Bei VIII wurde die Lösung eines Gemenges von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid (50 C.C. Wasser, 5 C.C. concentrirte Chlorwasserstoffsäure, 2,5 C.C. Platinchloridlösung enthaltend 0,75 Grm. Platin) im Verlauf einer halben Stunde vor und nach mit dem ätherhaltigen Alkohol (700 C.C.) vermischt, wodurch sich anfangs schön gelbes Kaliumplatinchlorid und zuletzt schwefelsaures Natron ausschied. Bei IX (50 C.C. Wasser, 5 C.C. concentrirte Chlorwasserstoffsäure, 2 C.C. Platinchloridlösung enthaltend 0,6 Grm. Platin) und X (25 C.C. Wasser, 2,5 C.C. concentrirte Chlorwasserstoffsäure, 1,5 C.C. Platinchloridlösung enthaltend 0,45 Grm. Platin) wurde der ätherhaltige Alkohol (zu IX 700 C.C., zu X 900 C.C.) auf ein Mal zur Lösung gesetzt. Der dadurch entstehende Niederschlag war gelblich weiß und setzte sich sehr langsam ab. Nach 12 Stunden wurden alle drei Niederschläge filtrirt, mit ätherhaltigem Alkohol und Chlorammoniumlösung ausgewaschen, und zur Bestimmung des Kaliums auf die beschriebene Weise weiter behandelt. Das bei VIII erhaltene Chlorkalium enthielt eine Spur Schwefelsäure. Bei VIII und X wurde auch in dem alkoholischen Filtrat das Kalium auf gleiche Weise bestimmt (α).

	Angewendet		Erhalten		Daraus berechnet	
VIII.	0,4376 ^{grm}	K ₂ SO ₄	0,3737 ^{grm}	KCl	0,4367 ^{grm}	K ₂ SO ₄
	1,0795	Na ₂ SO ₄	0,0009	" (α)	0,0011	"
IX.	0,3540	K ₂ SO ₄	0,2877	"	0,3362	"
	0,8925	Na ₂ SO ₄				
X.	0,2737	K ₂ SO ₄	0,2218	"	0,2592	"
	0,6455	Na ₂ SO ₄	0,0007	" (α)	0,0008	"

Zweite Fehlerquelle. — Der aus der Zersetzung des Kaliumplatinchlorids durch eine Chlorammoniumlösung in Ammoniumplatinchlorid und Chlorkalium herrührende Fehler beträgt bei VI 0,13 Proc. und bei VII 0,26 Proc. des Kaliums. Die bedeutende Abweichung dieser beiden Zahlen hat ihren Grund darin, daß das aus der concentrirten Lösung gefällte fein pulverige Kaliumplatinchlorid die Chlorammoniumlösung nicht so schnell abfließen läßt und auch

wegen der größeren Zertheilung schneller zersetzt wird, als das beim Eindampfen sich abscheidende grob krystallinische Kaliumplatinchlorid.

Zur Bestimmung des Einflusses, welchen die Temperatur der Chlorammoniumlösung und die Gegenwart von etwas Chlorwasserstoffsäure auf die angegebene Zersetzung des Kaliumplatinchlorids ausüben, dienen folgende Versuche.

10 Grm. sehr fein zertheiltes Kaliumplatinchlorid wurden in einem Trichter mit regulirbarem Abflus bei 22° mit einer bei derselben Temperatur gesättigten Lösung von Chlorammonium ausgewaschen, so daß das Salz von der Lösung fortwährend eben bedeckt war und in einer Stunde ungefähr 80 C.C. Lösung abflossen. Nach einer Stunde wurde die in jeder der vier folgenden halben Stunden abtropfende Lösung für sich aufgefangen. Die einzelnen Portionen hinterließen nach dem Eindampfen und dem Verflüchtigen des Chlorammoniums einen Rückstand, der wesentlich aus Chlorkalium bestand und keine merkliche Menge von Platin enthielt. In den Rückständen der 1. und 2. Portion wurde das Chlor durch Titriren mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bestimmt. Der Rückstand der vereinigten 3. und 4. Portion wurde gewogen und zur Bestimmung des Kaliums auf die beschriebene Weise mit Platinchlorid behandelt.

Auf fast gleiche Weise wurde untersucht die Zersetzung des Kaliumplatinchlorids durch eine gesättigte Lösung von Chlorammonium bei 13° und bei 1,5°, so wie durch eine bei 22° gesättigte Chlorammoniumlösung, die 1,5 Proc. Chlorwasserstoff enthielt. Die bei 1,5° abfiltrirte Lösung war etwas gelblich gefärbt und enthielt eine geringe Menge Platin; bei der Lösung von 13° und bei der sauren von 22° wurde dies nicht bemerkt.

Chlorammoniumlösung bei 22°.

	Erhalten	Daraus berechnet
1. Port.	1,2 C.C. AgNO ₃	0,0147 ^{grm} K ₂ PtCl ₆
2. Port.	1,1 „ „	0,0134 „
3. u. 4. Port.	0,0092 ^{grm}	0,0301 „
3. u. 4. Port.	2,15 C.C. AgNO ₃	0,0263 „

Chlorammoniumlösung bei 13°.

	Erhalten	Daraus berechnet
1. u. 3. Port.	1,2 C.C. AgNO_3	0,0147 ^{gram} K_2PtCl_6
2. Port.	0,5 " "	0,0061 "

Chlorammoniumlösung bei 1°,5.

	Erhalten	Daraus berechnet
1., 2. u. 3. Port.	3,8 C.C. AgNO_3	0,0464 ^{gram} K_2PtCl_6
4. Port.	0,8 " "	0,0098 "

Chlorammoniumlösung bei 22°, enthaltend 1,5 Proc. Chlorwasserstoff.

	Erhalten	Daraus berechnet
1. Port.	18,7 C.C. AgNO_3	0,2283 ^{gram} K_2PtCl_6
2. Port.	20,1 " "	0,2454 "
3. Port.	16,7 " "	0,2039 "

Von fein zertheiltem Kaliumplatinchlorid werden demnach durch eine bei der angegebenen Temperatur gesättigte Chlorammoniumlösung in einer Stunde zersetzt:

bei 1,5°	0,29 Proc.
" 13°	0,14 "
" 22°	0,27 "
" 22° u. 1,5 Proc. HCl	5,0 "

Dritte Fehlerquelle. — Das in dem gefällten Kaliumplatinchlorid enthaltene Natrium lässt sich weder durch eine Lösung von Chlorammonium auch bei längerem Auswaschen (Versuch VII), noch durch verdünnten Alkohol entfernen. Die Menge desselben ist gröfser, wenn das Kaliumplatinchlorid aus einer concentrirten Lösung, als wenn es aus einer verdünnten gefällt wird. Mit dem Kaliumplatinchlorid sind auf 100 Theile Kalium gefällt: bei VI 0,16 Theile und bei VII 0,35 Theile Natrium.

Trennung des Kaliums vom Lithium. — Eine auf die beschriebene Weise ausgeführte Analyse gab folgendes Resultat:

Angewendet	Erhalten	Daraus berechnet
0,4265 ^{gram} K_2SO_4	0,3663 ^{gram} KaCl	0,4281 ^{gram} K_2SO_4
0,6879 Li_2CO_3	0,4877 Pt	0,4307 "

Wenn Kalium, Natrium und Lithium zusammen vorhanden sind, so kann man zuerst auf die angegebene

Weise, indem man jedoch das Auswaschen mit Chlorammoniumlösung unterläßt, die dem Kalium entsprechende Menge Platin darstellen, und dann aus den vereinigten Lösungen nach Entfernung des überschüssig hinzugesetzten Platinchlorids phosphorsaures Lithion abscheiden.

Trennung des Kaliums von andern Substanzen. — Daß die Abscheidung des Kaliums nach dem angegebenen Verfahren auch bei Gegenwart verschiedener anderer Elemente gelingt, zeigt folgender Versuch: Je ungefähr 2 Grm. Arseniksäure, Borax, phosphorsaures Natron, schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Zinkoxyd, schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaures Nickeloxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und Thonerdehydrat wurden in Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wurde in zwei gleiche Theile getheilt, und jeder derselben, der eine nach Zusatz einer gewogenen Menge von schwefelsaurem Kali, mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid, enthaltend 1 Grm. Platin, versetzt und auf die angegebene Weise behandelt mit dem Unterschiede, daß der im Anfange zum Auswaschen verwendeten Chlorammoniumlösung etwas Chlorwasserstoffsäure zugefügt war. Der eine Theil hinterließ auf dem Filtrum keinen sichtbaren gelben Rückstand, der andere Kaliumplatinchlorid, welches nach der Reduction mit Wasser ausgezogen wurde, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt waren. Das nach dem Eindampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes zurückbleibende Chlorkalium war rein bis auf einen geringen Gehalt an Natrium. Das erhaltene Platin schien nicht ganz rein zu seyn.

Angewendet	Erhalten	Daraus berechnet
0,6449 ^{grm} K ₂ SO ₄	0,5494 ^{grm} KCl	0,6421 ^{grm} K ₂ SO ₄
	0,7510 Pt	0,6633 "

Zweites Verfahren.

Nach diesem Verfahren, das Kalium vom Natrium und Lithium zu trennen, welches sich ebenfalls auch bei Gegenwart von Schwefelsäure, Phosphorsäure und Borsäure anwenden läßt, löst man die zu untersuchende Substanz in

verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, und versetzt diese Lösung zuerst mit einer concentrirten Platinchloridlösung, hinreichend zur Bildung der Platindoppelsalze der drei Metalle, darauf mit Alkohol und endlich mit Aether. Auf 1 Grm. der Substanz nimmt man 30 C.C. Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,05, etwa 4 C.C. Platinchloridlösung, enthaltend 1,6 Grm. Platin, 150 C.C. wasserfreien Alkohol und 25 C.C. Aether. Die Flüssigkeit läßt man unter einer Glasglocke oder in einer verschlossenen Flasche ungefähr einen Tag lang, jedenfalls aber mehrere Stunden, stehen, filtrirt darauf und wäscht den Niederschlag aus mit einem Gemisch von Chlorwasserstoffsäure, Alkohol und Aether in dem oben angegebenen Verhältnisse, bis die Flüssigkeit farblos abläuft; die dann noch anhaftende Chlorwasserstoffsäure entfernt man durch Waschen mit ätherhaltigem Alkohol. Das so erhaltene Kaliumplatinchlorid ist fast rein, und kann zur Bestimmung des Kaliums gewogen werden, wie dies die folgenden Versuche zeigen.

	Angewendet.	Erhalten.	Daraus berechnet.
I.	0,0121 ^{grm} K_2SO_4	0,0357 ^{grm} K_2PtCl_6	0,0127 ^{grm} K_2SO_4
	0,1515 Na_2SO_4	0,0254 $KClu.Pt$	0,0128 "
	0,1021 Li_2SO_4	0,0138 Pt	0,0122 "
		0,0113 $KaCl$	0,0132 "
II.	0,2513 K_2SO_4	0,7016 K_2PtCl_6	0,2504 "
	0,0120 Na_2SO_4	0,4973 $KClu.Pt$	0,2502 "
	0,0198 Li_2SO_4	0,2811 Pt	0,2483 "
		0,2135 KCl	0,2495 "
III.	0,0575 K_2SO_4	0,1590 K_2PtCl_6	0,0568 "
	0,0600 Na_2SO_4	0,1134 $KaClu.Pt$	0,0570 "
	0,0528 Li_2SO_4	0,0635 Pt	0,0561 "
		0,0492 KCl	0,0575 "

Das bei den drei Versuchen erhaltene Chlorkalium enthält eine geringe Menge Schwefelsäure. Es wurde daraus schwefelsaurer Baryt erhalten bei I, II und III: 0,0005 Grm., 0,0015 Grm. und 0,0002 Grm.

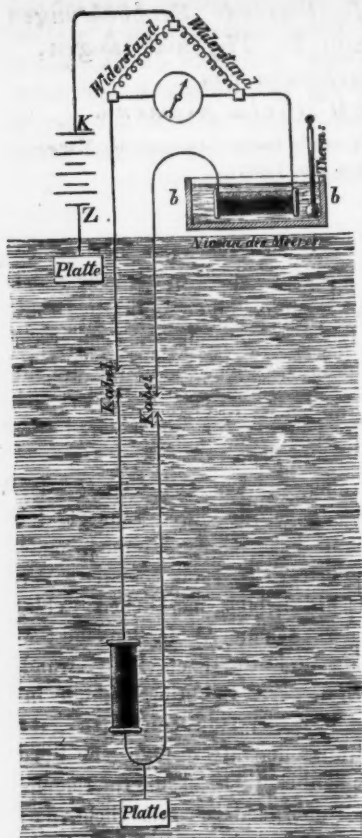
Berlin, im December 1866.

**XI. Methode für fortlaufende Beobachtungen
der Meerestemperatur bei Tiefenmessungen,
vorgeschlagen von
Werner und Wilhelm Siemens.**

(Mittheilung von Ehrenberg an die Berliner Akademie im Monats-
berichte Juni 1866.)

Die Methode beruht auf der Thatsache, daß der Widerstand der Metalle von ihrer Temperatur abhängig ist. Durch Messung des Widerstandes einer isolirten Drahtrolle, deren Widerstand bei einer bestimmten Temperatur bekannt ist, kann man mithin auf die Temperatur des die Rolle umgebenden Meerwassers schließen. Es ändert sich z. B. der Widerstand des Kupfers für einen Grad der hunderttheiligen Scale um 0,394 Proc.

Diese Methode leidet aber an dem Uebelstande, daß man die Enden der Widerstandsrolle durch sehr gut leitende also dicke Drähte mit dem Schiff verbinden muß, damit der durch die veränderte Temperatur geänderte Widerstand der Zuleitungsdrähte keinen merklichen Fehler hervorbringe. Auch erfordern genaue Widerstandsbestimmungen sehr gute Apparate und experimentelle Gewandheit. Wir haben daher in neuerer Zeit die Methode insofern abgeändert, daß die Widerstandsmessungen ganz fortfallen und die Temperatur der Meerestiefe am Bord des Schiffes durch ein gewöhnliches Quecksilberthermometer abgelesen wird. Es wird dies dadurch ermöglicht, daß die am Ende des zweidräftigen Kabels, welches als Lothschnur dient, eingeschaltete Widerstandsrolle mit drei anderen am Bord des Schiffes befindlichen genau gleichen Widerstandsrollen und einem Galvanometer mit astatischer Nadel zu einer sogenannten Wheatstone'schen Brücke combinirt wird, wie dies aus nebenstehender Figur zu ersehen ist. Die eine der auf dem Schiffe befindlichen Widerstandsrollen liegt in einem Wasser- oder Oelbade, wel-



ches beliebig abgekühlt oder erwärmt werden kann. Ist die Temperatur des Bades, mithin auch die der in ihm befindlichen Drahtrolle, verschieden von der Temperatur des Wassers, welches die ins Meer versenkte Drahtrolle umgibt, so durchläuft ein Strom das Galvanometer und die Nadel desselben wird abgelenkt. Findet keine Ablenkung statt, so sind die Temperaturen des Meerwassers und des Bades genau gleich. Die Ablesung des in letzterem befindlichen Thermometers giebt mithin die Temperatur der Meerestiefe. Da der eine Zuleitungsdraht dem Zweige der versenkten Rolle, der andere dem der im Bade befindlichen Rolle angehört, und beide gleichmäÙig durch das umgebende Meerwasser erwärmt oder abgekühlt werden, so ist ihr störender Einfluss vollständig eliminirt. Es können mithin sehr dünne Zuleitungsdrähte benutzt werden, was von bedeutender praktischer Wichtigkeit ist.

Das beim Aufstoßen auf den Meeresgrund ablösbare Gewicht und die Einrichtung zum Herausholen von Grundproben bleiben unverändert. Die Ersetzung der bisher

gebräuchlichen Hanfschnur durch ein dünnes zweidrähiges, mit Hanf umsponnenes Kabel vertheuert allerdings den Apparat ansehnlich und macht ausserdem die Anwendung einer besonderen Vorrichtung zum Aufwinden und Abrollen des Kabels nothwendig; dagegen aber wird die grosse Festigkeit eines solchen Kabels auch den häufigen Verlust der gebräuchlichen Hanfschnur verhüten.

**XII. Ueber ein Mittel, die Sonnenstrahlen im Brennpunkt der Fernröhre zu schwächen;
von Hrn. Léon Foucault.**

(Compt rend. T. LXIII, p. 413.)

Wenn man die physische Constitution der Sonne mit grossen Fernröhren studiren will, sind gewisse Vorsichtsmaassregeln zur Schwächung der im Brennpunkt concentrirten Licht- und Wärme-Intensität unumgänglich.

Bringt man vor dem Oculare ein schwarzes Glas an, so gelingt es zwar, für die ersten Augenblicke das Auge vor der Intensität der Strahlen zu schützen; allein, wenn die Beobachtung fortgesetzt wird und das Objectiv eine grosse Apertur besitzt, erhitzt sich das Glas, zerspringt, und setzt das Auge den directen Sonnenstrahlen aus.

Zuweilen glaubte man diesem Uebelstande dadurch abzuhelpen, dass man die Apertur des Objectivs durch ein Diaphragma beschränkte; allein dies Verfahren wirkt nur auf Schwächung der optischen Kraft und besteht also die Probe nicht.

Ferner hat man vorgeschlagen, die Strahlen eine partielle Reflexion unter dem Polarisationswinkel erleiden zu lassen und das Ocular mit einem drehbaren Zerleger zu versehen, um so die Intensität der durchgehenden Strahlen nach Belieben schwächen zu können. Wirklich gelingt

es hiedurch, die Bilder zu schwächen, ohne ihnen eine merkliche Färbung zu geben; allein selten bleibt bei einem so complicirten Verfahren die Schärfe der Bilder unverseht. Das Instrument verliert von seiner optischen Kraft und das muß man gerade vermeiden, wenn große Fernröhre uns über die Umwälzungen auf der Oberfläche der Sonne Aufschluß geben sollen.

Durch meine Arbeit über das Teleskop darauf geführt, eine große Zahl von Glasspiegeln zu versilbern, hatte ich oft Gelegenheit zu bemerken, daß die Metallschicht, deren Glanz so lebhaft ist, zugleich eine Durchsichtigkeit und Klarheit besitzt, die mit der der schönsten farbigen Gläser vergleichbar ist. Die Durchsichtigkeit ist so groß, daß man bei Betrachtung der Sonne durch eine dünne Silberschicht deutlich und ohne die geringste Anstrengung die schwächsten Dünste wahrnimmt, die vor der Sonne vorüber ziehen. Ich wurde dadurch natürlich auf die Vermuthung geführt, daß ein versilbertes Glas die farbigen Gläser ersetzen könnte und vor diesen den großen Vorzug hätte, alle nicht durch dasselbe gehenden Strahlen zu reflectiren. Gewiß ein auf einer Seite versilbertes Parallelglas, innerhalb des Fernrohrs in die Bahn der Strahlen gebracht, müßte ein bequemes Mittel zur Sonnenbeobachtung darbieten.

Da diese Silberschicht indeß als ein Medium ohne Dicke betrachtet werden kann, so hielt ich es für vortheilhafter, das Objectiv selber zu versilbern und die Einrichtung des Fernrohrs ganz unverändert zu lassen.

Ich ändere also nichts an den Ocularen, nichts an dem Mikrometer mit seinen Fäden, sondern begnüge mich, die äußere Fläche des Objectivs zu versilbern. Auf diese Weise ist das Instrument geschützt gegen die Hitze der Sonnenstrahlen, welche fast insgesamt gegen den Himmel reflectirt werden, während nur ein Minimum von bläulichem Licht durch die Metallschicht geht, sich auf gewöhnliche Weise bricht und im Brennpunkt ein ruhiges und

reines Bild hervorbringt, welches man ohne Gefahr für das Auge beobachten kann.

Der Umriss der Sonnenscheibe hebt sich scharf von einem schwarzen Himmel ab, die Flecke sind mit Genauigkeit gezeichnet, die Fackeln zeigen sich deutlich, gleichwie die Lichtabnahme nach den Rändern hin, und auf den ersten Blick fühlt man sich mit einem kräftigen Mittel zur Untersuchung ausgerüstet. Die wahre Farbe der Sonne ist durch das Vorwalten der blauen Strahlen etwas verändert, allein die Intensitätsverhältnisse sind so wohl bewahrt, daß man kein Detail verliert; nach Verlauf einer gewissen Zeit ist das Auge an diese bläuliche Farbe gewöhnt und hört auf dieselbe zu empfinden.

Freilich ist ein so zubereitetes Fernrohr, wenigstens eine Zeitlang, bloß für einen Gegenstand geopfert. Vielleicht findet man, daß der Gegenstand das Opfer werth sey. Im Moment, wo die größten Fragen in Betreff der physischen Beschaffenheit der Sonne an Tagesordnung sind, wo die neusten und sinnreichsten Ideen uns den Mechanismus einer so ungeheuren Aussendung von Wärme und Licht zu entschleiern suchen, wäre es unzweifelhaft von Interesse eine Anwendung davon auf ein großes Instrument zu machen.

Läßt man die Frage bei Seite, was wohl der Ursprung der Sonnenwärme sey, und betrachtet nur die ganze Masse des Gestirns als mit einer ursprünglichen Temperatur begabt, so scheint noch der mysteriöse Mechanismus der Vertheilung der durch die Ausstrahlung in den Himmelsraum bewirkten Verlüste undurchdringlich zu seyn. Nicht nur dieser Mechanismus war unbekannt, sondern auch die Frage darnach nicht aufgeworfen. Hr. Faye gebührt das Verdienst, in jüngster Zeit die Bemerkung gemacht zu haben, daß, wenn man annimmt, die Substanz der Sonne sey ebenso leitend wie der beste metallische Leiter und die Wärme verpflanze sich darin durch bloße Leitungsfähigkeit, die Oberfläche derselben alsdann keinen permanenten Glanz haben würde. Gestützt auf die Theorie der chemischen Dis-

sociation des Hrn. Henri Sainte-Claire Deville zeigt Hr. Faye hierauf, daß in diesem Durcheinander von dissociirten Elementen, aus welchen die Masse gebildet ist, sich aller Wahrscheinlichkeit nach Beweglichkeitsbedingungen vorfinden, welche diesen Elementen erlauben, sich an die Peripherie zu begeben, um sich daselbst reihum mit einander zu verbinden, mit jenem lebhaften und unerschöpflichen Glühen, welche die Photosphäre charakterisirt. Die Wärme wird solchergestalt mit den Körpern aus der Tiefe an die Oberfläche fortgeführt und nicht auf dem Wege der Leitung durch die Substanz hindurchgelassen.

Es ist diese stete Erneuerung von unaufhörlich combinirten und redissociirten Materialien, um deren Auffassung es sich jetzt handelt. Die HH. Faye und H. Deville haben die ersten Ideen ausgesprochen, und ich würde mich glücklich schätzen, wenn ich meinerseits, durch Angabe eines neuen Beobachtungsmittels, etwas zur Aufklärung eines solchen Gegenstandes beitragen könnte.

XIII. Ueber die Bewegung eines freien Theilchens auf einer sich drehenden Kugel;
von Alb. Mousson.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den Schriften der naturf. Gesellsch. in Zürich.)

Die schöne Theorie Dove's über die Windverhältnisse der Erde stützt sich auf die Veränderungen, welche die durch den Gegensatz der heißen und kalten Zone erzeugten Luftwirbel durch die Drehung der Erde erleiden. Der in der Tiefe fließende kalte Nordstrom, nach Gegenden größerer Rotationsgeschwindigkeiten gelangend, dreht sich nach Westen hin und tritt als Passat auf; der in der Höhe fließende warme Südstrom dreht sich nach Osten und bildet den Gegenpassat, der in der gemäßigten Zone herab-

steigend den europäischen Südwest darstellt. Der ganze Wirbel, statt sich in einer verticalen Ebene abzuschließen, wie bei einer ruhenden Erde, legt sich in Folge der Drehung schief, mit seinem obern Theile nach Westen, mit seinem untern nach Osten.

Um über das Maafs der Richtungsänderung, je nach dem Ursprung und der Stärke der Bewegung, eine etwelche Vorstellung zu erhalten, reducire man die Aufgabe auf den einfachsten Fall. Ein frei bewegliches Theilchen, der einzigen Bedingung unterworfen, stets auf der Oberfläche einer Kugel zu bleiben, gehe von einem bestimmten Punkte A_0 aus, dessen Lage durch die geographische Länge q_0 und Breite ψ_0 bestimmt sey, und zwar mit einer Anfangsgeschwindigkeit w_0 , die mit dem Meridiane den Winkel β_0 bilde. β_0 werde im Sinne der Erddrehung und nach Nord + genommen. Man fragt, wie sich Ort, Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit, abgesehen von allen Hindernissen, durch die Drehung der Kugel verändern?

Nach t Secunden gelange das Theilchen nach A , für welchen Punkt die Werthe q, ψ, w, β gelten. $R=6366198$ Met. bezeichne den Radius der Erdkugel, die sich in 24 Stunden oder 684000 Secunden (Sternzeit) dreht. Die Geschwindigkeit am Aequator wird seyn

$$V = \frac{2\pi R}{T} = 462,963 \text{ Met.} \dots (1).$$

Da in einer Breite ψ der Radius des Kreises $R \cos \psi$ ist, so werden die Rotationsgeschwindigkeiten in A_0 , und A seyn $V \cos \psi_0$ und $V \cos \psi$.

Man zerlege die Bewegungen w_0 und w in Theilbewegungen längs dem Meridian

$$v_0 = w_0 \cos \beta_0, \quad v = w \cos \beta$$

und in solche längs dem Parallelkreise

$$u_0 = w_0 \sin \beta_0, \quad u = w \sin \beta.$$

Alle diese Gröfsen betrachte man als *relative* Bewegungen, als diejenigen nämlich, die auf der drehenden Erde wirklich beobachtet werden.

Da v von der Drehung nicht afficirt wird, so bleibt v constant

$$v = v_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

die Bewegung auf dem Meridiane wird nothwendig eine gleichförmige werden. Misst man alle Winkel einfach in ganzen Graden und nennt $\alpha = \frac{2\pi}{360} = 0,017453$ die Länge eines derselben auf dem Kreise, dessen Radius Eins ist, so erhält man für diese Bewegung

$$v_0 dt = \alpha R d\psi.$$

Also, wenn t die Zeit bezeichnet, die von A_0 bis A erforderlich ist

$$v_0 t = \alpha R (\psi - \psi_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Sind auf den Parallelkreisen u_0 und u die *relativen* Bewegungen (positiv genommen im Sinne der Drehung), so stellen $u_0 + V \cos \psi_0$ und $u + V \cos \psi$ die *absoluten* Bewegungen dar. Auch diese bleiben unverändert, sobald keine Hindernisse vorhanden sind. Daher hat man

$$u_0 + V \cos \psi_0 = u + V \cos \psi$$

oder also

$$u = u_0 + V (\cos \psi_0 - \cos \psi) \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

Die Abhängigkeit von φ und ψ läßt sich folgendermaassen finden. Auf dem Parallelkreise wird während des Zeitelementes dt ein Wegelement $\alpha R \cos \psi d\varphi$ durchlaufen. Man hat also

$$u dt = \alpha R \cos \psi d\varphi.$$

Führt man hier ein: erstens den Werth u aus (4) und zweitens denjenigen von dt aus (3), nämlich

$$dt = \frac{\alpha R}{v_0} d\psi,$$

so erhält man nach Division mit $\alpha R \cos \psi$ die Differentialgleichung zwischen den beiden Variablen φ , ψ .

$$d\varphi = \frac{u_0 + V \cos \psi_0}{v_0} \cdot \frac{d\psi}{\cos \psi} - \frac{V}{v_0} d\psi \quad . \quad . \quad (5).$$

Integrirt von φ_0 , ψ_0 bis φ , ψ giebt sie, da

$$\int_{\psi_0}^{\psi} \frac{d\psi}{\cos \psi} = m \lg \frac{15(45 + \frac{1}{2}\psi)}{15(45 + \frac{1}{2}\psi_0)},$$

wenn $m = 2,302585$ den Modulus der gemeinen Logarithmen bezeichnet, B der Abkürzung wegen für den oben angegebenen Ausdruck gesetzt, endlich zur Zurückführung auf Winkel mit α dividirt wird:

$$\varphi - \varphi_0 = \frac{w_0 + V \cos \psi_0}{v_0} \cdot \frac{B}{\alpha} - \frac{V}{v_0} (\psi - \psi_0) \quad (6).$$

Dies ist die Curvengleichung der Bahn, welche die zwischen φ und ψ bestehende Abhängigkeit ausdrückt.

Die Gleichungen (2), (3) und (6) enthalten die vollständige Lösung der Aufgabe und liefern aus φ_0 , ψ_0 , w_0 , β_0 , den Anfangswerthen, für jedes ψ die zugehörigen Werthe von w , β und φ oder $\varphi - \varphi_0$.

Zur Anwendung auf einen concreten Fall kehre man die Frage um. Der Zielpunkt sey gegeben, z. B. die Schweiz, für welche $\psi = 45^\circ$. Der dort eintreffende Wind sey der Föhn, der sich oft mit großer Heftigkeit in beinahe von Süd nach Nord gehender Richtung einstellt. Nehmen wir also $w = 30^m$, die Geschwindigkeit eines sehr heftigen Windes, und $\beta = 20^\circ$ als die mögliche Abweichung vom Meridian, die noch als Südwind beurtheilt wird. Man fragt, wo auf verschiedenen Breitenkreisen $\psi_0 = 0, 10, 20, 30, 40^\circ$ der Ursprung verlegt, welche Stärke w_0 und Richtung β_0 vorausgesetzt werden müssen um jenen Föhn zu erzeugen? Hier sind ψ , w , β und ψ_0 die gegebenen Größen, β_0 , w_0 , $\varphi - \varphi_0$ die gesuchten.

Schreibt man (2) und (4) in der Weise

$w_0 \cos \beta_0 = w \cos \beta$, und $w_0 \sin \beta_0 = w \sin \beta - V(\cos \psi_0 - \cos \psi)$, so folgt daraus unmittelbar

$$\operatorname{tg} \beta_0 = \operatorname{tg} \beta - \frac{V \cos \psi_0 - \cos \psi}{w \cos \beta} \quad (7)$$

β_0 bestimmt, erhält man

$$w_0 = w \frac{\cos \beta}{\cos \beta_0} \quad (8).$$

Endlich aus (6) den Längenunterschied

$$\varphi - \varphi_0 = \left(\operatorname{tg} \beta + \frac{V \cos \psi}{w \cos \beta} \right) \frac{B}{\alpha} - \frac{V}{w} \frac{\psi - \psi_0}{\cos \beta} \quad (9).$$

In diese Gleichungen wäre im vorliegenden Falle einzuführen:

$$\psi = 45^\circ, w = 30^m, \beta = 20^\circ, \psi_0 = 0, 10, 20, 30, 40.$$

Die Rechnung für diese verschiedenen Werthe von ψ_0 liefert die folgenden Werthe von $\varphi - \varphi_0$, β_0 und ψ_0 .

ψ_0	$\varphi - \varphi_0$	β_0	w_0
0	— 134,205	— 77° 19'	128,395
10	— 96,359	— 76 35	121,495
20	— 50,305	— 73 51	101,350
30	— 18,475	— 65 59	69,264
40	— 0,821	— 31 71	54,550

Um unter den Verhältnissen zu erscheinen, wie der Föhn in der Schweiz, kann der Ursprung des Windes auf keine Weise nach Westen, sondern er muß, wie das negative Zeichen von $\varphi - \varphi_0$ andeutet, nach Osten gesucht werden, wo zugleich, gemäß dem negativen Zeichen von β_0 , die Anfangsrichtung nach Westen und Norden gerichtet seyn muß. Das Theilchen in allen diesen Fällen beschreibt eine parabelähnliche Curve, die ihren Scheitel nach West, ihre Oeffnung nach Ost gekehrt hat.

Als zweiten Fall denke man sich den Ursprung in der Gegend der Antillen. Dort gehe ein Wind aus mit der Geschwindigkeit $w_0 = 30^m$ und mit einer rein nördlichen Richtung ($\beta_0 = 0$); man fragt: wenn der Ausgangspunkt in den verschiedenen Breiten $\psi = 0, 10, 20, 30, 40$ angenommen wird; in welcher Länge $\varphi - \varphi_0$, mit welcher Stärke w und in welcher Richtung β , wird dieser Wind den Breitenkreis $\psi = 45^\circ$ erreichen?

Die Ausdrücke (7), (8) und (9) wandeln sich durch die Annahme $\beta_0 = 0$ um in

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{V}{w_0} (\cos \psi_0 - \cos \psi) \quad . \quad . \quad (10),$$

ferner

$$w = \frac{w_0}{\cos \beta} \quad . \quad . \quad . \quad (11),$$

endlich

$$\varphi - \varphi_0 = \frac{V \cos \psi_0}{w_0} \frac{B}{\alpha} - \frac{V}{w_0} (\psi - \psi_0) \quad . \quad (12).$$

In diese Gleichungen sind die Werthe zu setzen

$$\psi = 45^\circ, \omega_0 = 30'', \psi_0 = 0, 10, 20, 30, 40.$$

Die Rechnung giebt

ψ_0	$\varphi - \varphi_0$	β	ω
0	84°,874	77° 31'	138°,789
10	74,599	76 52	132,032
20	50,408	74 26	111,790
30	22,792	67 48	79,398
40	3,080	42 17	40,550.

Die Winde, die von irgend einem tropischen Punkte des Antillenmeridianes ausgehen, und an ihrem Ursprunge nördlich fließen, erreichen den Breitenkreis von 45° unter Winkeln, die zwischen West und Südwest liegen. Je südlicher der Ursprung, desto entfernter der Durchschnittspunkt mit dem Breitenkreise von 45° und desto schiefer die Richtung. In gleichem Sinne wirkt eine vom Meridian mehr und mehr nach Osten gerichtete Anfangsbewegung. Es ist daher ganz unmöglich, daß ein Antillenwind mit den Bewegungsverhältnissen des Föhnes nach der Schweiz gelangen könne.

Allerdings wird man einwenden, daß die Annahme mit Anfangsgeschwindigkeit begabter ungehinderter Theilchen der Bewegung der strömenden Luftmasse nicht ganz entspricht; dennoch scheint mit Rücksicht auf den *oberen* Strom, von dem hier allein die Rede war und auf den die Ungleichheit des Erdreliefs weniger störend einwirken, die Analogie weniger gewagt. Es stellt sich sogar, mit Rücksicht auf die einwirkenden Bewegungsursachen, der hier betrachtete Fall gewissermaassen als eine mittlere Norm dar, um welche die wirkliche Erscheinung nicht allzu bedeutend schwanken kann. Jedenfalls scheint der hier befolgte Weg geeignet, manche sehr vage Vorstellungen über den Einfluß der Erddrehung in ihre richtigen Schranken zu weisen und davor zu warnen, die Wunderscheinungen einzelner ungewöhnlicher Epochen allzu streng aus einer einzigen Regel ableiten zu wollen. Obgleich im Allgemeinen bestimmte Hauptströmungen gesetzmäßig die Herrschaft

führen, so liegt es doch wohl im Gebiete der Wahrscheinlichkeit, daß in einer umfassenden Luftmasse, wie die Atmosphäre, die über verschiedenen Meeren und Continenten sich ausbreitet, zeitweise Störungen des regelmäßigen Ganges eintreten, in denen vorübergehend ganz andere Windströmungen zum Durchbruche kommen. Als eine solche Störung hat man vermuthlich den *wahren Föhn* zu betrachten. Doch darf man diese heftigen Luftströmungen, die durch eine fast süd-nördliche Richtung, eine ungemeine Heftigkeit, hohe Hitze, eine ganz ungewöhnliche Trockenheit, endlich durch eine eigenthümliche Trübung der Luft sich auszeichnen, nicht mit den warmen Regenwinden verwechseln, die stets von SW. und WSW. einfallen und offenbar nicht als der vom Ocean kommende niedersteigende Passat sind.

XIV. *Aufserordentlicher Meteorsteinfall in Ungarn.*

(Aus Hrn. Haidinger's Mittheilungen in No. 18 und 21 des Anzeigers der K. Akad. in Wien, 1866.)

Dieser Fall ereignete sich am 9. Juni d. J. (1866) Nachmittags zwischen 4 und 5 Uhr, bei vollkommen heiterem Himmel, zu Knyahinya, anderthalb Meilen nördlich von Nagy-Berezna, welches fünf Meilen Nordnordost gen Nord von Unghvár liegt, im *Ungher Comitate* in Ungarn. Ein gewaltiger Knall, wie von hundert gleichzeitig abgeschossenen Kanonen, erregte die Aufmerksamkeit. Man gewahrte nun von Norden her ein kleines Wölkchen, etwa zehn Mal so groß wie die Sonne geschätzt. Von diesem aus wurden nach allen Richtungen grauliche Rauchstrahlen ausgeschleudert, keine Lichterscheinung. Zwei bis drei Minuten nach dem Knalle hörte man ein Getöse, wie wenn Steine an einander schlugen, welches 10 bis 15 Minuten dauerte. Sodann fiel besonders bei Knyahinya und dem benachbarten Stricsawa eine Anzahl Steine herab.

Die wenigen Steine, welche nach dem Falle berührt wurden, waren *warm*, wie von der Sonne beschienen, nicht kalt, wie frühere Angaben besagt hatten. Die meisten Stücke wurden erst nach Stunden und selbst nach Tagen berührt: so große Scheu hatte die gewaltige Erscheinung hervorgebracht.

Nach dem Berichte eines Hrn. Pukáts, der die Ausgrabung des größten der gefallen Steine veranlasste, war es eine Masse im Ganzen von *fünf und einem halben Centner*. Er hatte beim Einschlagen in eine Wiese eine Grube von vier Fufs Tiefe und vier und einem halben Fufs Durchmesser zurückgelassen, und war etwas von NO. gen SW. geneigt, im Ganzen elf Fufs tief in den Boden eingedrungen. Hier lag er in zwei nahe gleich große Stücke zerbrochen. Beide Stücke befinden sich gegenwärtig im K. K. Hofmineraliencabinete zu Wien.

In der Nähe des ganz großen fand sich noch ein Stein von $73\frac{1}{2}$ Pfund, so wie noch mehre von an 30 Pfund, bis 6 Pfund, viele zu zwei Pfund, ein Pfund bis herab zu $\frac{1}{2}$ Loth. Auch die kleinsten sind nach allen Seiten überindet.

Eine Schätzung von tausend Stück bleibt wohl innerhalb der Wirklichkeit, ebenso ein angenommenes Gesamtgewicht von 8 bis 10 Centnern¹⁾.

Die Fläche, auf welche die Steine herabfielen, wird in nordwest-südöstlicher Richtung auf zwei Meilen in Länge, und drei Viertelmeilen in Breite geschätzt.

An entfernten Orten, wie zu Unghvar, 6 Meilen südsüdwestlich, Rakamaz bei Tokay, 16 Meilen südwestlich, und Szent Miklos im Liptauer Comitatz, 28 Meilen westlich, wurde das Meteor als Feuerkugel gesehen, von einigen Beobachtern zertheilt in zwei und mehre leuchtende Kugeln.

1) Eine Analyse von dieser *Steinmasse*, der größten, die man kennt, ist bisher noch nicht gemacht; nach einem nach Berlin gekommenen Stücke zu urtheilen, scheint indess ihre Zusammensetzung nicht von der gewöhnlichen abzuweichen. P.

XV. *Dauer der Licht-Eindrücke.*

Um zu ermitteln, ob die Dauer der Licht-Eindrücke nach der Farbe des Lichtes verschieden sey ¹⁾, bedient der Abbé Laborde sich folgender Vorrichtung. Durch eine Spalte von 3^{mm} Breite und 6^{mm} Höhe läßt er Sonnenlicht in ein dunkles Zimmer eintreten, und stellt hinter derselben eine Metallscheibe auf, die am Rande mit ähnlichen Oeffnungen versehen ist, und durch ein Uhrwerk mit abzumessender Geschwindigkeit in Rotation versetzt werden kann. In einem Abstände von etwa einem Meter fängt er das Licht mit einer matten Glasplatte auf, stellt sich hinter dieselbe und läßt nun die Scheibe rotiren. Anfangs erscheint das Bild gleichförmig weiß; so wie aber die Geschwindigkeit zunimmt, sieht man es successive blau, grün, rosenroth, weiß, grün, blau. Nach dem letzten Blau und bei noch mehr gesteigerter Geschwindigkeit erscheint das Bild wiederum weiß. Das Auge zerlegt also das weiße Licht *zeitlich*, wie es ein Prisma *räumlich* thut (*Compt. rend. T. LXIII, p. 87*).

1) Die Frage dürfte übrigens schon durch Plateau's Versuche (*Ann. Bd. XX (1830) S. 304*) bejaht worden seyn. P.

ach
bbé
alte
ein
eine
gen
Ge-
nem
mit
und
Bild
zu-
eifs,
mehr
erum
lich,
KIII,

Namenregister

zum

Jahrgang 1866.

Ann.
P.



(Die Bände 127, 128, 129 sind durch VII, VIII, IX bezeichnet.)

A.

Arndt, Zur theoret. Berechn. d. Vergrößr. beim Mikroskop VII, 451. — Gegenbemerck. von F. Place VII, 656. — Erwiderung darauf VIII, 632.

B.

Baxendell s. Roscoe.
Beetz, W., Ueber Wasserstoff-Entwickl. an d. Anode VII, 45. — Ueb. d. Einfluß d. Magnetisirung auf Länge u. Leitungswiderst. d. Eisenstäbe VIII, 193. — Ueb. d. Tönerotirender Stimmgabeln, VIII, 490. — Ueber Widerstandsbestimmungen an Thermosäulen IX, 520.
Bermann, O., Ueber d. mehrfachen Bilder in ebenen Glasspiegeln VII, 450.
Blaserna, P., Nachträgl. üb. d. Zusammendrückbark. d. Kohlensäure u. atmosph. Luft bei 100°, VII, 174.
Börsch, Spectralapparat und Reflexionsgoniometer IX, 384.
Bohn, C., Studie über d. Absorption d. Wärme- u. Lichtstrahlen VII, 382. — Ueber e. Instrument z. Messen d. horizontalen Entfern. u. d. Höhenunterschiedes IX, 238.

Bothe, F., Das Tangenten-Photometer VIII, 628.

Braun, O., Ueber e. rein magnetische Wärme-Compensat. d. Bifilar-Magnetometers VII, 433.

Brezina, A., Ueber e. neue Modificat. d. Kobell'schen Stauroskops u. d. Nörreberg'schen Polarisationsmikroskops VIII, 446.

Broughton, J., Ueb. einige Eigenschaften d. Seifenblasen VIII, 641.

Buchner, O., Neue Meteoriten IX, 350.

Buff, H., Experimental-Untersuchungen über d. Volta-elekt. Induct. VII, 57.

Bunsen, R., Ueb. d. Erscheinung. beim Absorptionsspectr. d. Didyma, VIII, 100.

Burckhardt, F., Die Contrastfarben im Nachbilde IX, 529.

C.

Carl, Ph., Neuer Commutator VII, 640.

Clausius, R., Ueb. d. Bestimm. d. Disgregation e. Körpers u. d. wahren Wärmecapacität VII, 477. — Ueb. d. relativen Intensitäten d. direct. u. zerstreut. Sonnenlichts IX, 330.

Cooke, J. P., Ueber d. Wasser-
linien d. Sonnenspectr., VIII, 298.

D.

Dahlander, G. R., Zur Theorie
e. rotirend. Flüssigk., deren Mo-
lecüle sich gegenseitig anziehen
IX, 443.

Daubrée, Meteoritenfall zu St.
Mesmin, IX, 174.

Delafontaine, Ueber d. Zusam-
mensetz. d. molybdäns. Salze d.
Alkalien, VII, 293.

Desains, P., Ueb. d. Drehwir-
kung, welche d. Quarz auf d. Po-
larisationsebene der brechbaren
Strahlen des Spectrums ausübt
VIII, 487.

Descloizeaux, Neue Untersuch.
über d. opt. Eigensch. natürl. u.
künstl. Krystalle u. die Verände-
rungen derselben durch d. Wärme
IX, 343. — Bemerkk. zum Auf-
satz von F. Pfaff, IX, 479.

Ditscheiner, L., Zur Theorie d.
Spectral-Apparate IX, 336. —
Optischer Versuch IX, 340.

Dub, J., Ueber d. Bessinnung d.
Kupferdrahts der elektromagneti-
schen Spiralen VII, 237.

Dumas, W., Ueber d. Bestimm.
d. Wärmeleitungsfähigkeit dünner
Metallstäbe, IX, 272 u. 393.

E.

Eccher, A. v., Ueber d. Benutz.
v. Eisenchlorid zu galvan. Säulen
IX, 93.

Eckhard, C., Der gegenwärtige
Thatbestand d. Lehre von d. Hy-
drodiffusion durch thier. Membran-
nen VIII, 61.

Edlund, E., Experimentaler Be-
weis, dafs d. galvan. Strom unab-
hängig von d. entwickl. Wärme
feste Körper ausdehnt IX, 15.

Emsmann, H., Prioritäts-Ansprü-
che in Betreff d. negativen Fluor-
escenz IX, 352.

F.

Feddersen, W., Bemerkk. zu
Paalzow's Aufsatz über d. Wärme
d. elektr. Funkens VII, 484.

Finger, H., Ueber d. Krystallisat.
d. Einfach-Schwefelnatriums VIII,
635.

Finkener, R., Ueb. d. Trennung
d. Kalioms vom Natrium u. meh-
ren anderen Substanzen mittelst
Platinchlorid, IX, 637.

Fizeau, L., Ueber d. Ausdehnung
starrer Körper durch d. Wärme
VIII, 564.

Foucault, L., Ueber e. Mittel, d.
Sonnenstrahlen im Brennpunkt d.
Fernröhre zu schwächen IX, 649.

G.

Guillemin, C. M., Ueber d. Einfl.
d. Gestaltung d. Leiter auf d. Ent-
lad. d. elektr. Batterie VIII, 173.

Graham, Th., Ueber d. Absorpt.
u. dialyt. Trenn. d. Gase durch
Colloidscheidewände, IX, 549.

H.

Haidinger, W., Außerordentl.
Meteorsteinfall, IX, 658.

Halphen, Eigenthüml. Diamant
von veränderl. Farbe VIII, 176.

Hankel, W., Ueber d. Durchbohr.
d. Stanniols durch elektr. Entla-
dungen IX, 135.

Hartnack u. Praxmowsky, Ihr
Polarisationsprisma VII, 494 und
VIII, 336.

Henrici, F. C., Kleine Versuche
über elektr. Erscheinungen VII,
646. — Ueber d. Wassergehalt
durchnässt. Erden IX, 437.

Hörmann, A., Neuer Commutator
VII, 638.

Holtz, W., Ueber eine neue Elek-
trisirmaschine (zweiter Aufsatz)
VII, 320.

Hoorweg, J. L., Ueber d. Be-
stimm. der elektromotor. Kräfte
VII, 140.

Hoppe-Seyler, F., Ueb. d. Verhalt. d. Gypses in Wasser bei höheren Temp. u. d. Darstell. v. Anhydrit auf nass. Wege VII, 161.

J.

Jungk, C. G., Bemerk. über Meeresströmungen VII, 642.

K.

Knoblauch, H., Ueber d. Durchgang d. Wärme- u. Lichtstrahlen durch geeignete diathermane und durchsichtige Platten VIII, 161.

Knochenhauer, K. W., Ueber d. in d. Theorie d. Batterie-Entladung angenommenen Widerstand d. Schließungsbogens VII, 443. — Ueber d. Gültigk. d. äquivalent. Längen im einfach. Schließungsbogen der Batterie VII, 593. — Ueber d. Einfl. d. Ventils auf d. Batteriestrom IX, 78.

Kobell, F. v., Ueber Brezina's Stauroskop IX, 478.

Kohlrausch, F., Beiträge zur Kenntniss der elast. Nachwirkung VIII, 1, 207 u. 399.

Krönig, A., Erwiderung, Mohr's Hageltheorie betreffend VIII, 639.

Kundt, A., Ueber e. neue Art akust. Staubfiguren u. über d. Anwend. derselben z. Bestimm. d. Schallgeschwindigk. in festen Körpern u. Gasen VII, 497. — Ueb. d. Durchgang d. Funken d. Inductatoriums durch d. Flamme VII, 159. — Ueb. d. Erzeugung von Klangfiguren in Orgelpfeifen u. üb. d. Wirk. tönender Luftsäulen auf Flammen VIII, 337 u. 496. — Beob. der Schwingungsform tönender Platten durch Spiegelung VIII, 610. — Ueb. einige Arten d. Erreg. von Tönen durch Flammen VIII, 614.

L.

Laborde, Dauer d. Licht-Eindrücke IX, 660.

Lamarle, Ueber d. Stabilität flüssiger Systeme dünner Lamellen, nach Plateau's Bericht VIII, 477.

Lindig, F., Ueber d. Verhalt. d. Glaubersalzlösungen bei Temperatur-Erniedr. VIII, 157.

Listing, J. B., Ueb. einige merkwürd. Punkte in Linsen u. Linsensystemen IX, 466.

M.

Mach, E., Vorricht. z. mechanisch-graphischen Darstell. d. Schwingencurven IX, 464.

Magnus, G., Ueber d. Polarisation d. ausgestrahl. Wärme u. ihren Durchgang, durch parallele Platten VII, 600. — Ueber d. Einfl. d. Absorpt. d. Wärme auf die Thaubildung VII, 612.

Marschall, Graf, Ueber d. Meteoriten von Sendhadja in Algerien, VII, 349.

Matthiessen, A., Ueber d. Ausdehnung d. Wassers u. d. Quecksilbers VIII, 512. — Bemerk. zu Siemens's Abhandl. „Zur Frage d. Widerstands-Einheit“ IX, 161.

Mensbrugghe, G. vander, Ueb. einige sonderbare Wirkk. d. Molecularkräfte b. Flüssigkeiten VII, 97.

Meyer, O. E., Ueber d. Strömung d. Gase durch Capillarröhren VII, 253 u. 353.

Miller, Aelterer Meteoritenfall IX, 176.

Mousson, A., Ueber d. Sieden e. rotirenden Flüssigkeit IX, 168. — Ueb. d. Beweg. e. freien Theilchens auf e. sich drehend. Kugel, IX, 652.

Müller, J., Spectralia VIII, 335.

Müller, W., Ueber d. Einwirk. v. Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff auf einige Sauerstoffsalze bei erhöhter Temp. VII, 404. — Ueber d. Abschwäch. d. reducirend. Kraft d. Wasserstoffs durch Beimeng. chemisch indifferent. Gase IX, 459.

N.

Neumann, E. C. O., Apparat z. direct. Mess. d. Schallgeschwindigk. in d. atmosphär. Luft VIII, 307.

P.

Paalzow, A., Ueber d. Wärme d. elektr. Funkens VIII, 126. — Siehe Feddersen.

Pfaff, F., Ueber d. Bestimm. d. Brechungs-Exponenten doppeltbrechend. Substanzen aus ihren Polarisationswinkeln VII, 150.

Pfaundler, L., Ueber d. Wärmecapacität verschiedener Bodenarten und deren Einfl. auf d. Pflanze, nebst krit. Bemerkk. üb. Methoden z. Bestimm. derselben IX, 102.

Pierre, V., Ueber d. durch Fluorescenz hervorgerufene Wärmestrahlung, VIII, 621.

Place, F., Zur Berechn. d. Mikroskop-Vergößerung VII, 656, — Siehe Arndt.

Plateau, siehe Lamarle.

Prazmowsky s. Hartnack.

Q.

Quincke, G., Ueber d. Eindringen d. total reflectirt. Lichts in das dünnere Medium VII, 1. — Ueber d. ellipt. Polarisation des bei totaler Reflexion eingedrungen oder zurückgeworf. Lichts VII, 199. — Ueber Interferenz-Apparate für Schallwellen, VIII, 177. — Ueber d. ellipt. Polarisation d. Lichts bei gewöhnlicher Reflexion VIII, 355. — Ueb. d. ellipt. Polarisation d. Lichts bei metallischer Reflexion VIII, 541. — Herstellung von Metallspiegeln IX, 44. — Ueber Newton'sche Farbenringe u. totale Reflexion des Lichts bei Metallen IX, 177.

Quintus-Icilius, G. v., Ueber d. Abhängigk. d. Strahlungsvermögens der Körper von d. Natur d. umgebenden Mittels VII, 30.

R.

Rammelsberg, C., Ueb. d. Verbindd. v. phosphorsaur. Natron mit Fluornatrium VII, 158. — Ueber d. niederen Oxyde d. Molybdäns VII, 281. — Zusätze zu Delafontaine's Aufsatz VII, 293. — Ueber d. krystallisirte Chromsäure VII, 492. — Ueber d. isomorph. Mischungen aus überchlorsaur. u. übermangansaur. Kali, u. die angebl. polymere Isomorphie VIII, 169. — Ueber d. krystallisirte Schwefelnatrium VIII, 172. — Ueber d. Isomorphie d. Lithion-salzen mit den Kali- und Natronsalzen VIII, 311. — Ueb. d. mit dem Namen Speise bezeichneten Hüttenproducte VIII, 441.

Rath, G. vom, Beitr. z. Kenntn. des Axinits VIII, 20 u. 227. — Ueber d. vulkan. Eisenglanzkrystalle vom Eiterkopf u. die auf demselben aufgewachsenen Augitkrystalle VIII, 420.

Reusch, E., Ueber d. Chrysotil im edlen Serpentin von Reichenstein VII, 166. — Ueber e. Gasbrenner z. Intonation großer Röhren VII, 168.

Rive, A., de la, Ueber d. Schwingungsbewegungen in leitend. Körpern durch vereinte Wirk. des Magnetism. u. d. discontinuirlich. Ströme VIII, 452.

Roscoe, R. E. u. Baxendell, J., Ueber d. relativen chemisch. Intensitäten d. direct. u. zerstreut. Sonnenlichts VIII, 291.

Rose, G., Ueber d. regelmäss. Verwachsungen bei den, Periklin genannten Abänderungen d. Albits IX, 1.

Rüdorff, F., Ueber Darstell. d. festen Phosphorwasserstoffs VIII, 473.

S.

Sabine, R., Neue Bestimm. der Quecksilber-Einheit f. elektr. Widerstände VII, 461.

- Sandberger, F., Ueber die Umwandl. von Kalkspath in Aragonit IX, 472.
- Saßs, Baron A. F., Der Meteorit von Tamentit, IX, 176. — Ueber d. chemische Constitution d. Ostsee IX, 412. — Ueber d. Niveau-verschiedenheit d. Wasserspiegels d. Ostsee IX, 429.
- Scheffler, H., Die Statik d. Netzhaut u. die pseudoskop. Erscheinungen VII, 105.
- Schiek, O., Ueber d. Bewegung in widerstehenden Mitteln VII, 524.
- Schiff, H., Ueb. sogenannte übersättigte Lösungen IX, 292.
- Schimkow, A., Ueb. d. Spectrum d. elektr. Büschel- u. Glimmlichts in d. Luft IX, 508.
- Schmid, W., Zersetz. d. Jodbleis durch Licht VII, 493.
- Schneider, R., Ueber natürl. u. künstl. Kupferwismutherz VII, 302. — Neue Verbind. v. Schwefelquecksilber u. Schwefelkalium VII, 488. — Beitr. z. Kenntn. d. Zinnselenide VII, 624. — Ueb. d. Selenbromür, VIII, 327. — Ueber Selenbromid IX, 450. — Ueb. d. Verbindd. d. Selen mit d. Jod IX, 627. — Vorläufige Mittheil. über Selencyan u. Schwefelcyan IX, 634.
- Schrauf, A., Ueb. d. Ermittl. d. Refractions-Aequivalents d. Grundstoffe VII, 175. — Ueber d. Refractions-Aequivalente u. optischen Atomzahlen der Grundstoffe VII, 344. — Ein Zwillingskrystall von Manganblende VII, 348. — Notiz über d. Mineralvarietäten u. allotropen Modificationen IX, 649.
- Schröder van der Kolk, H. W., Ueber d. Deville'sche Dissociationstheorie IX, 481.
- Schulze, F., Die Sedimentir-Erscheinungen u. ihr Zusammenhang mit verwandten physikal. Verhältnissen IX, 366.
- Siemens, W., Zur Frage d. Widerstands-Einheit VII, 327. — Methode für fortlaufende Beobachtungen d. Meerestemperatur bei Tiefenmessungen IX, 647. — Siehe Matthiessen.
- Söchting, E., Die chem. Zusammensetz. d. Magnetisens aus d. Pfischthal VII, 172.
- Spörer, G., Beob. an d. Sonne VIII, 269.
- Stahlschmidt, C., Ueber einige Reductionsversuche mit Zink IX, 466.

T.

- Töpler, A., Vergleichende Versuche über d. Leistungen d. Influenzmaschine mit und ohne Metall-Belegung VII, 177. — Ueber d. Methode der Schlierenbeobachtung als mikrosk. Hilfsmittel, nebst Bemerkk. üb. d. Theorie d. schief. Beleucht. VII, 556. — Das Princip d. strobosk. Scheiben als vortheilhaftes Hilfsmittel z. opt. Analyse tönender Körper VIII, 108. — Vibrosk. Beob. über d. Schwingungsphasen singender Flammen VIII, 126.

V.

- Valérius, H., Ueb. d. Schwingg. von Glasfäden, die an einem Ende befestigt sind IX, 308.

W.

- Waltenhofen, A. v., Ueber den Lullin'schen Versuch u. d. Lichtenberg'schen Figuren VIII, 589.
- Wartha, V., Ueber d. Zusammensetz. d. Wiserins VIII, 166.
- Weber, Rud., Ueber den bei d. Schwefelsäure-Erzeugung stattfindenden Vorgang VII, 543. — Ueb. die Einwirkung des Chlorjods auf Schwefelkohlenstoff u. d. Producte dabei VIII, 459.

Weidner, Die Ausdehn. d. Wassers bei Tempp. unter 4° R., IX, 390.

Weißbach, A., Ueb. d. Kupferwismuthglanz VIII, 435.

Wiedemann, G., Inductionsströme beim Tordiren von Eisendrähten, durch welche e. galvan. Strom geleitet wird IX, 616.

Wild, R., Ueber d. Absorpt. der strahl. Wärme durch trockne und feuchte Luft IX, 57.

Wüllner, A., Ueber d. Spannkraft d. Dämpfe v. Flüssigkeitsgemischen IX, 353.

Z.

Zoch, J. B., Einiges z. Kenntniss d. chem. Harmonika VII, 580. — Neues Verfahren z. Mess. d. Schallgeschwindigkeit in Gasen VIII, 497.

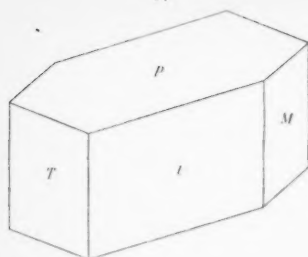
Zöllner, F., Einige Sätze aus d. theoret. Photometrie VIII, 46. — Resultate photometr. Beob. an Himmelskörpern VIII, 260.

Zöppritz, K., Theorie d. Querschwingg. schwerer Stäbe VIII, 139. — Berechn. von Kupffer's Beob. über d. Elasticität schwerer Metallstäbe IX, 219.

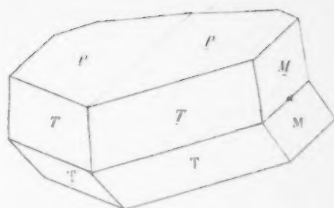
niss
—
hall-
197.
s d.
—
an

ner-
will,
er's
we-

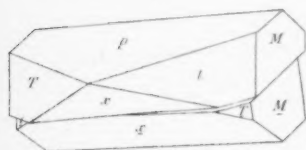
1.



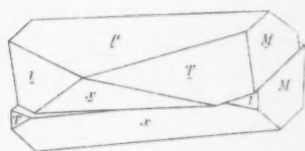
2.



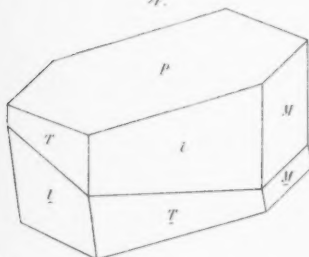
3.



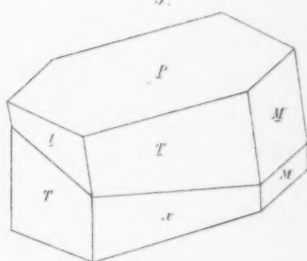
4.



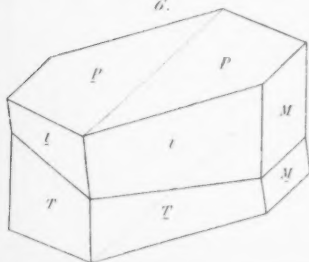
5.



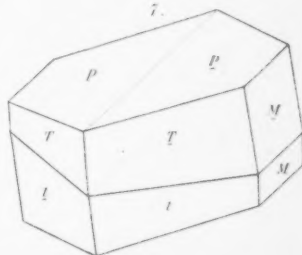
6.

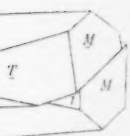


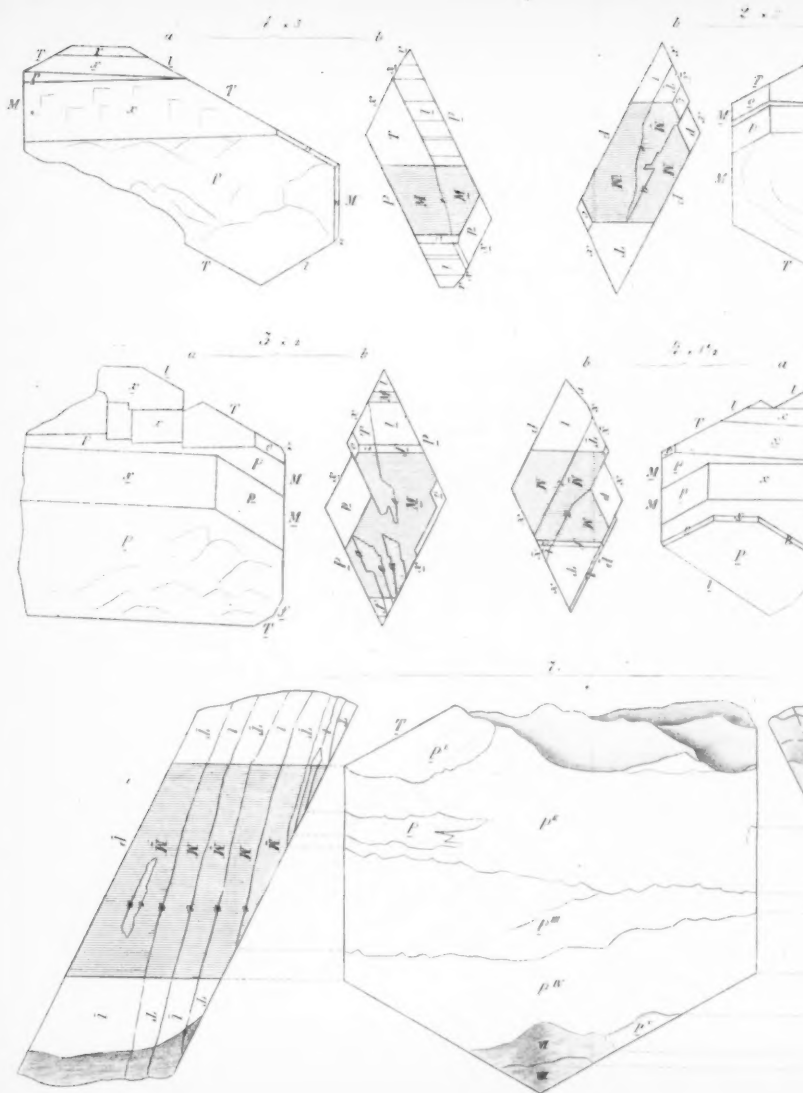
7.



8.







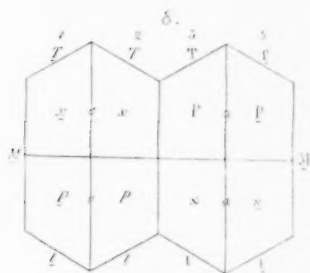
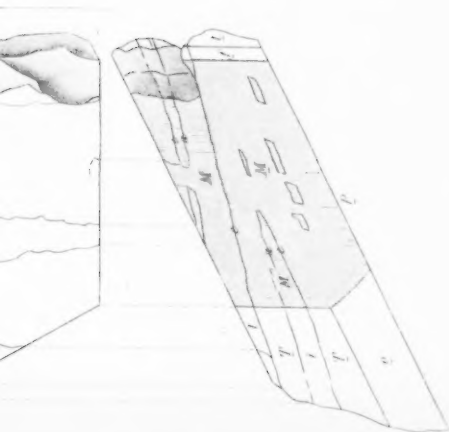
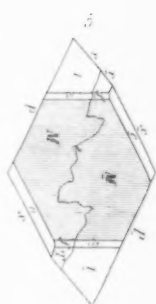
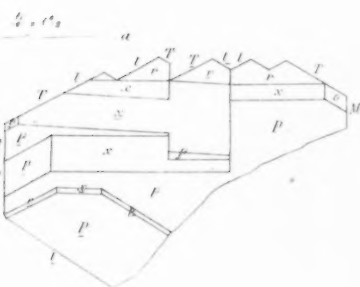
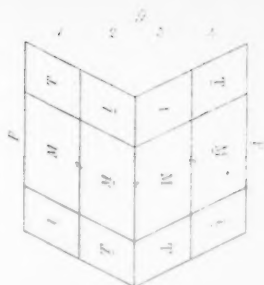
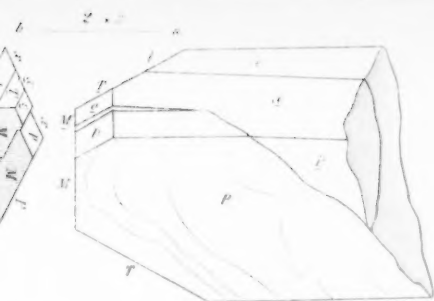


Fig. 1.



($\frac{1}{10}$)



Fig. 2.

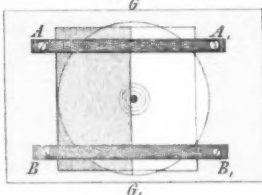
(1)

Fig. 3.



($\frac{1}{2}$)

Fig. 4.

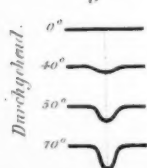


($\frac{1}{2}$)

Fig. 7.



Fig. 8.



c. Lowe lith.

Fig. 5. Reflexion in Luft.

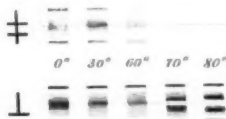


Fig. 6. Reflexion in Glas.

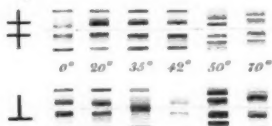


Fig. 9.

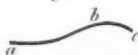


Fig. 10.

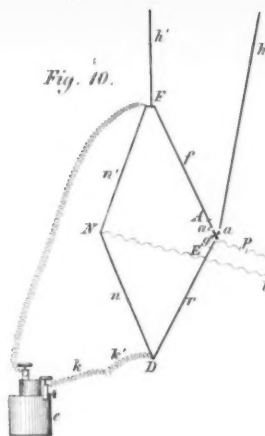


Fig. 11.

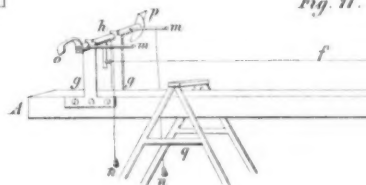
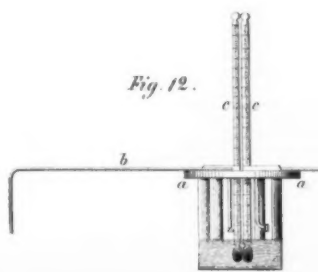


Fig. 12.



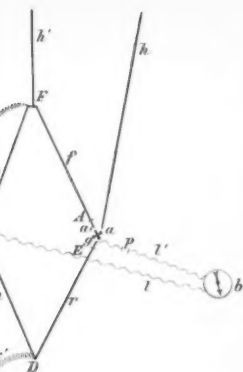


Fig. 11.

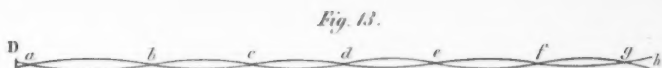
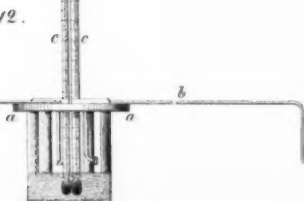
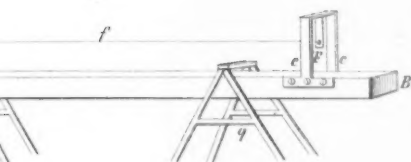


Fig. 13.

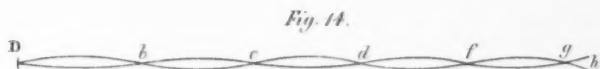


Fig. 14.

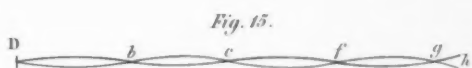


Fig. 15.

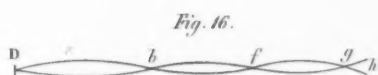


Fig. 16.



Fig. 18.

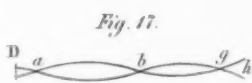


Fig. 17.

Fig. 20.

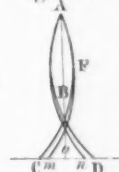
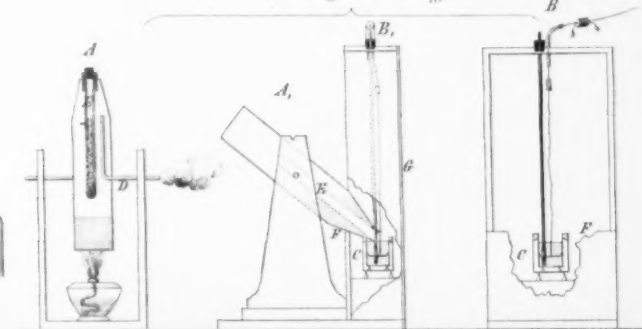


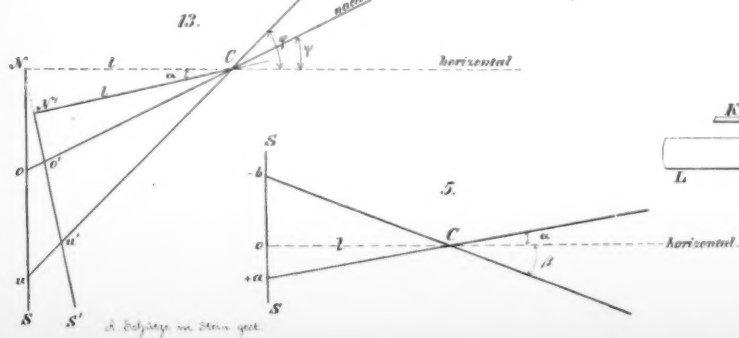
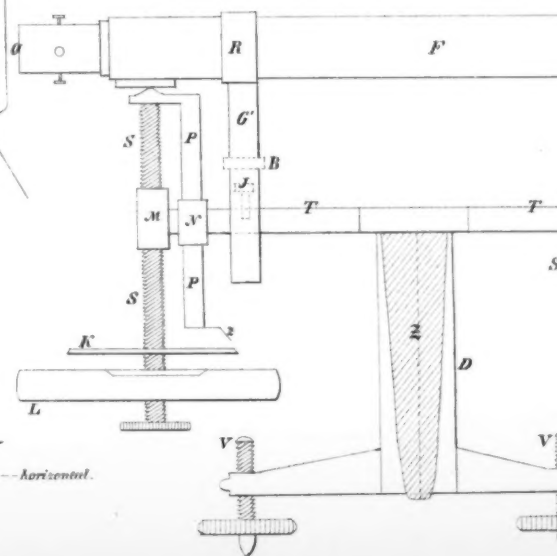
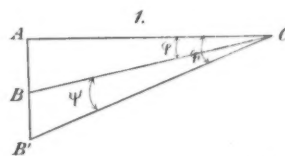
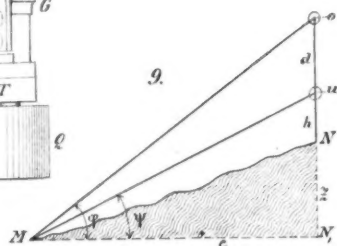
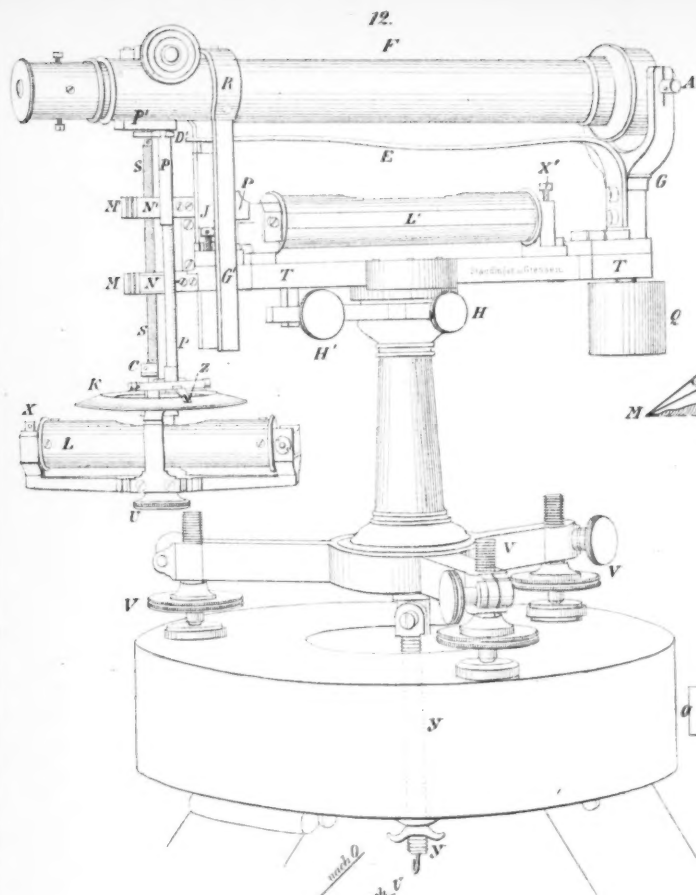
Fig. 19.



Fig. 21.

(10)





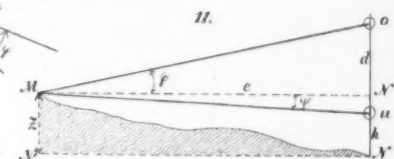
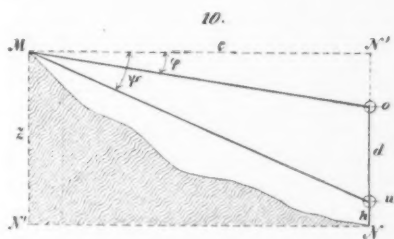
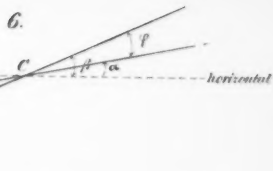
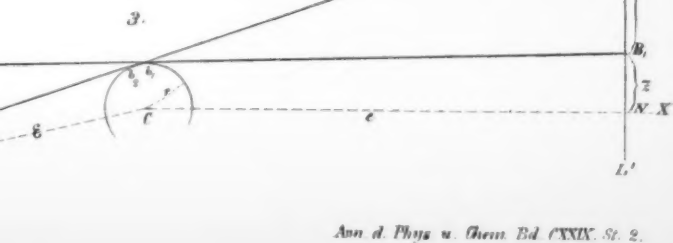
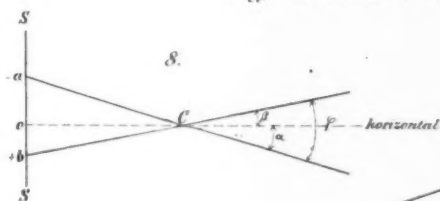
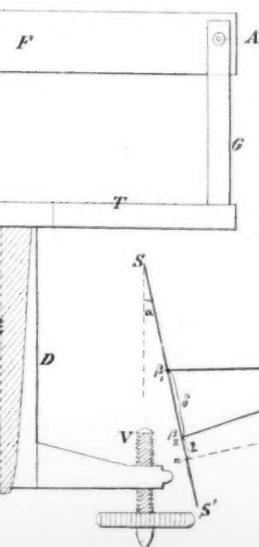
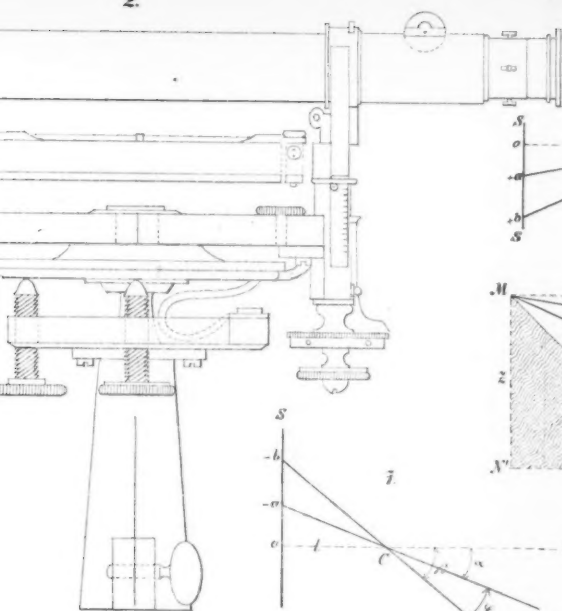


Fig. 1.

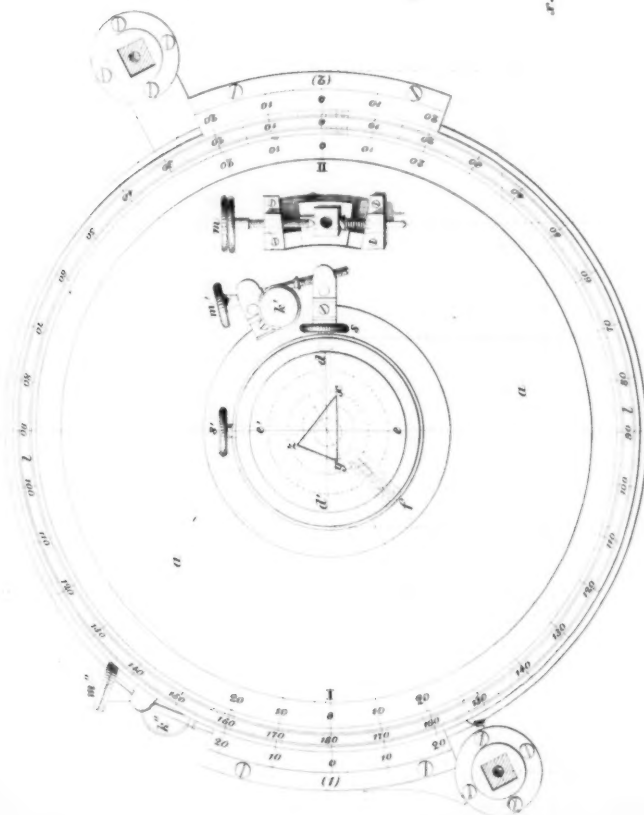


Fig. 3.

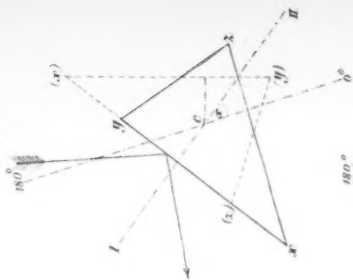


Fig. 4.

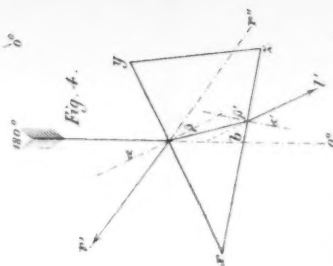


Fig. 2.

